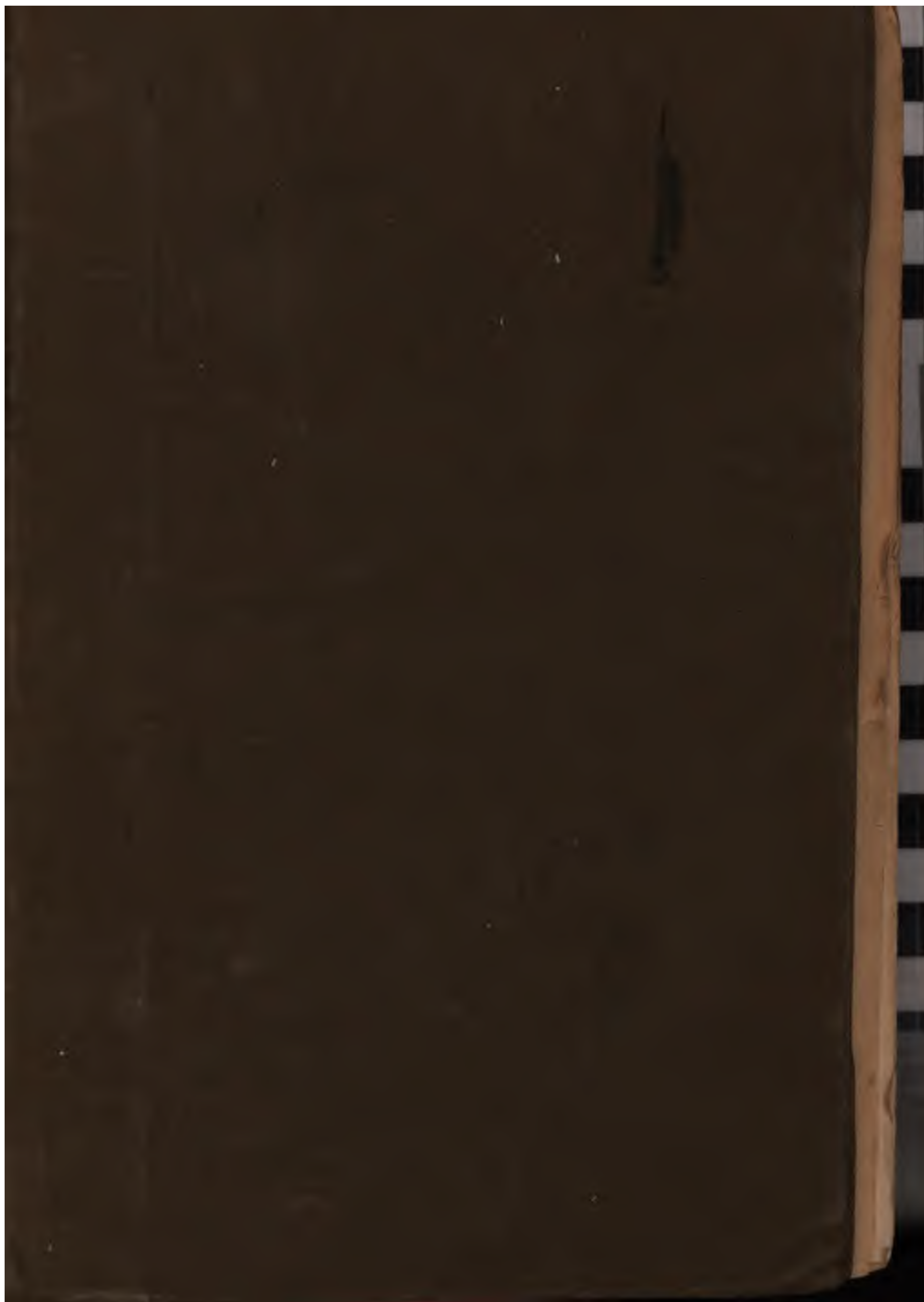



EX·LIBRIS

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

II. ABTHEILUNG.



HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE ZU ST. PETERSBURG.

II. ABTHEILUNG.

SPECIELLER THEIL: AROMATISCHE REIHE.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1883.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Aromatische Reihe.

(Litteratur: LADENBURG, Theorie der aromatischen Verbindungen 1876.) — Als Stammsubstanz der aromat. Verbindungen ist das Benzol C_6H_6 zu betrachten, von welchem diese Verbindungen sich sämmtlich ableiten lassen durch Vertretung von Wasserstoff. Die 6 Kohlenstoffatome des Benzols sind ringförmig mit einander verbunden, und zwar kann entweder jedes Kohlenstoffatom mit zwei anderen Atomen so zusammenhängen, dass die Atome abwechselnd durch einfache und doppelte Bindung mit einander verkettet sind (Fig. 1), oder es kann jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden sein (Fig. 2 oder 3). Es bleibt daher an jedem C-Atome nur eine Affinität frei, und wird dieselbe durch Wasserstoff gebunden, so erhält man den gesättigten, aromatischen Kern: Benzol (KEKULÉ, *A.* 137, 129).

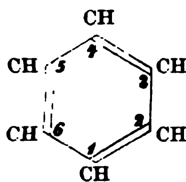


Fig. 1.

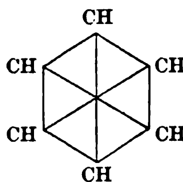


Fig. 2.

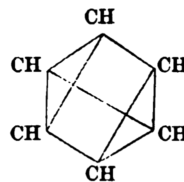


Fig. 3.

Vergleicht man die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffes mit der Verbrennungswärme seiner Bestandtheile, so lässt sich die Bildungswärme des Kohlenwasserstoffes (aus seinen Bestandtheilen) berechnen. Dieselbe ist bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen negativ. Wie THOMSEN (*B.* 13, 1808) gezeigt hat, kann die Bildungswärme aller Kohlenwasserstoffe durch eine Formel ausgedrückt werden, sobald nur die Bindungsform der Kohlenstoffatome bekannt ist. Je nachdem man nun im Benzol 3 einfache und 3 doppelte oder 9 einfache Bindungen der Kohlenstoffatome annimmt, erhält man die theoretische Bildungswärme des Benzols = — 60,360 Cal. oder = — 16,650 Cal. Die Verbrennung von C_6 und H_6 liefert 786,840 Cal. und folglich ist die theoretische Verbrennungswärme des Benzols = 846,040 Cal. oder = 802,330 Cal. Gefunden wurden = 805,800 Cal., eine Zahl, die mit der Theorie nur dann stimmt, wenn im Benzol 9 einfache Bindungen angenommen werden. — Zu demselben Schlusse führen rein chemische Gründe. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ entsteht Carboxytartronsäure $OH.C_3(CO_2H)_3$. Diese Reaktion ist nur zu erklären, wenn 1 Kohlenstoffatom bereits mit 3 anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist (BARTH, *M.* 1, 879).

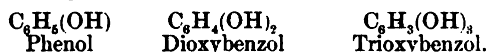
Der geschlossene Benzolkern zeichnet sich durch grofse Beständigkeit aus: bei der Einwirkung der kräftigsten Reagenzien (Cl, HNO_3) wird meist nur eine Substitution des Wasserstoffes bewirkt. Eine Sprengung des Sechseckes tritt nur ganz ausnahmsweise ein. Der Wasserstoff im Benzol kann leicht durch Chlor, Brom, Jod, die Nitrogruppe und den Schwefelsäurerest (SO_3H) u. s. w. vertreten werden. Diese Derivate sind sehr beständig. Es gelingt nicht, durch blofses Kochen von gechlortem, jodirtem Benzol oder von Benzolsulfonsäure $C_6H_5(HSO_3)$ mit Alkali- oder Silberlösungen eine doppelte Umsetzung zu bewirken. Erst beim Erhitzen auf 300—400° von Brombenzol C_6H_5Br mit Blutlaugensalz, von Jodbenzol mit Cyansilber u. s. w. (MERZ, WEITH, *B.* 10, 746) tritt eine Umsetzung ein. Die Benzolsulfonsäure wird nur durch Schmelzen mit Aetzkali in Phenol übergeführt. $C_6H_5(HSO_3)$ +

$2KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3 + H_2O$. — Die für die aromatische Reihe so sehr charakteristischen Nitroverbindungen gehen bei der Reduktion in basische Amidoderivate über



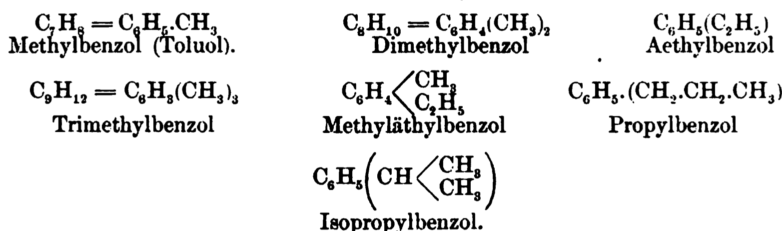
C_6H_6	$C_6H_5(NO_2)$	$C_6H_5(NH_2)$
Benzol	Nitrobenzol	Amidobenzol (Anilin).

Durch Vertretung von Wasserstoff im Benzolkern durch Hydroxylgruppen entstehen die der aromatischen Reihe eigenthümlichen Phenole



$C_6H_5(OH)$	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
Phenol	Dioxybenzol	Trioxybenzol.

Die Homologen des Benzols entstehen durch Eintritt von Alkyl C_nH_{2n+1} an die Stelle von Wasserstoff. Da diese Vertretung in verschiedener Weise geschehen kann, indem nämlich die Alkyle verschieden constituirt sein können und eine wechselnde Anzahl von H-Atomen im Kern vertreten können, so sind zahlreiche Isomerien möglich:



$C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$	$C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_5(C_2H_5)$
Methylbenzol (Toluol).	Dimethylbenzol	Aethylbenzol
$C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{C_2H_5}$	$C_6H_5.(CH_2.CH_2.CH_3)$
Trimethylbenzol	Methyläthylbenzol	Propylbenzol

$$C_6H_5\left(CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}\right)$$

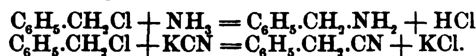
Isopropylbenzol.

In all' diesen Homologen bewahren die Wasserstoffatome im Kerne denselben Charakter wie im Benzol, d. h. sie werden leicht durch Cl, Br u. s. w. ausgewechselt, und die gebildeten Derivate sind sehr beständig. Die Wasserstoffatome der Seitenketten zeigen dagegen ganz das Verhalten der Wasserstoffatome in den Fettkörpern: beim Behandeln mit Salpetersäure oder Schwefelsäure wird in ihnen der Wasserstoff nicht durch NO_2 oder HSO_3 vertreten, wohl aber gelingt eine Substitution des H durch Cl oder Br. Es ist zu diesem Zwecke aber erforderlich, das Haloïd in höherer Temperatur einwirken zu lassen. Operirt man bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt das Haloïd in den Kern:



$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_4Cl.CH_3$	$C_6H_5.CH_2Cl$
Toluol	Chlortoluol	Benzylchlorid (entsteht in der Wärme).

Die Derivate mit Chlor im Kerne zeigen dieselbe Beständigkeit wie die Chlorderivate des Benzols, während das Benzylchlorid und alle analog constituirten Körper mit Leichtigkeit doppelte Zersetzungen eingehen.



$$C_6H_5.CH_2Cl + NH_3 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + HCl$$
$$C_6H_5.CH_2Cl + KCN = C_6H_5.CH_2.CN + KCl.$$

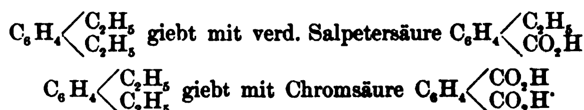
Ersetzt man in der Seitenkette den Wasserstoff durch HO, so resultiren Alkohole, in jeder Hinsicht den Fettalkoholen vergleichbar. Sie können bei der Oxydation in Aldehyde und Säuren übergehen.

Die Homologen des Benzols unterscheiden sich vom Benzol sehr auffallend im Verhalten gegen Oxydationsmittel. Während Benzol von diesen kaum angegriffen wird, liefern alle Homologen leicht Säuren, indem die ganze Seitenkette durch Carboxyl ersetzt wird. Die Länge der Seitenkette kommt hierbei nicht in Betracht; die Kohlenwasserstoffe



$$C_6H_5.CH_3 \quad C_6H_5.C_2H_5 \quad C_6H_5.C_3H_7 \quad C_6H_5.C_5H_{11} \ldots$$

geben alle bei der Oxydation nur Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$. Enthält ein Kohlenwasserstoff 2 oder mehr Seitenketten, so kann die Oxydation schrittweise geschehen, stets aber so, dass eine Seitenkette zu CO_2H verbrennt. Durch verdünnte Salpetersäure wird in den Kohlenwasserstoffen mit 2 Seitenketten nur die eine, mit 3 Seitenketten werden höchstens 2 Seitenketten zu CO_2H oxydirt. Chromsäuremischung führt stets alle Seitenketten in CO_2H über.

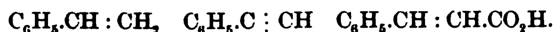


$C_6H_4\langle{}^{C_2H_5}_{C_2H_5}$ giebt mit verd. Salpetersäure $C_6H_4\langle{}^{C_2H_5}_{CO_2H}$

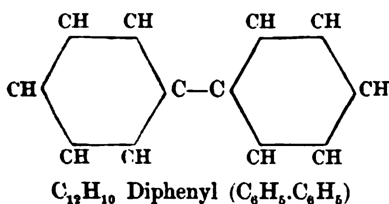
$C_6H_4\langle{}^{C_2H_5}_{C_2H_5}$ giebt mit Chromsäure $C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$.

Treten an die Stelle von Wasserstoff im Benzol ungesättigte Radikale, so resultiren

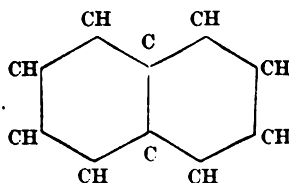
ungesättigte aromatische Verbindungen. Sie verhalten sich, soweit sich das auf die Seitenkette bezieht, durchaus wie die analogen Fettkörper.



Es kann endlich der Wasserstoff im Benzol durch Benzolreste substituirt werden; dann entstehen die höheren Kohlenwasserstoffe

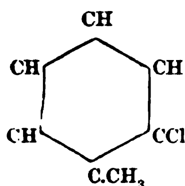


$C_{12}H_{10}$ Diphenyl ($C_6H_5.C_6H_5$)

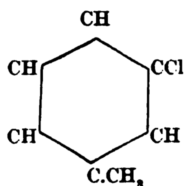


$C_{10}H_8$ Naphtalin ($C_6H_4.C_2.C_6H_4$).

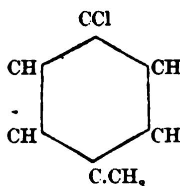
Die Isomerie der aromatischen Reihe wird nicht allein bedingt durch die relative Stellung der substituirenden Körper im Kerne oder in der Seitenkette, sondern auch durch die verschiedene Stellung der substituirenden Körper im Kerne gegen einander, sobald zwei oder mehr Atome Wasserstoff im Kerne ersetzt werden. Eine Verbindung C_7H_7Cl existirt in vier isomeren Formen, insofern dem Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ drei, und dem Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ eine Form. entspricht:



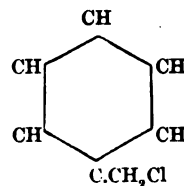
Orthochlortoluol



Metachlortoluol



Parachlortoluol



Benzylchlorid.

Eine eingehende Untersuchung aller aromatischen Verbindungen hat gezeigt, dass ausnahmslos Monoderivate (d. h. solche, in denen ein Atom Wasserstoff des Benzols durch irgend eine Substanz vertreten ist), nur in einer Form existiren, alle Diderivate aber in drei isomeren Formen. Werden drei oder vier Atome Wasserstoff durch denselben Stoff vertreten, so sind ebenfalls je 3 Isomere möglich, werden aber 5 oder alle 6 Atome Wasserstoff durch ein und denselben Stoff substituirt, so existirt wiederum nur je eine isomere Form. Diese Thatsachen ergeben sich ungezwungen aus der Annahme, dass das Sechseck des Benzols symmetrisch construirt ist.

Dass von den 6 Wasserstoffatomen im Benzol wenigstens 4 unter einander gleichwerthig sind, hat LADENBURG (*B.* 7, 1684) folgendermaßen bewiesen. Aus dem Phenol wird durch Behandeln mit PBr_5 Brombenzol C_6H_5Br gewonnen und dieses (mit Na und CO_2) in Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ übergeführt. Befindet sich im Phenol das Hydroxyl an der Stelle des Wasserstoffatoms a, so ist im Brombenzol das Brom und in der Benzoësäure das Carboxyl ebenfalls in a vorhanden. Von der Benzoësäure leiten sich nun drei isomere Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH).CO_2H$ ab, welche das Carboxyl bei a und die Hydroxylgruppe an den Stellen b, c und d enthalten. Alle drei Säuren können in CO_2 und ein und dasselbe Phenol gespalten werden. Es werden demnach Phenole erhalten, welche die HO-Gruppe bei b, c und d enthalten, und da sie mit dem als Ausgangspunkt gewählten Phenol (mit der HO-Gruppe bei a) identisch sind, so sind a, b, c und d gleichwerthig.

Im Benzol sind 2 Wasserstoffatompaare einem fünften Wasserstoffatome a gegenüber symmetrisch. Das Thymol $C_{10}H_{14}O$ wird von Salpetersäure in Dinitrothymol $C_{10}H_{12}(NO_2)_2O$ übergeführt, das durch Reduktion in Diamidothymol $C_{10}H_{12}(NH_2)_2O$ übergeht. Letzteres giebt bei der Oxydation mit Eisenchlorid Oxythymochinon $C_{10}H_{11}(OH)O_2$. Andrerseits gewinnt man aus Thymol, durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$, das mit Brom in Bromthymochinon $C_{10}H_{11}BrO_2$ und dann mit Kali in dasselbe Oxythymochinon $C_{10}H_{11}(OH)O_2$ umgewandelt werden kann. Thymol ist Methylpropylphenol und seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch das Schema:



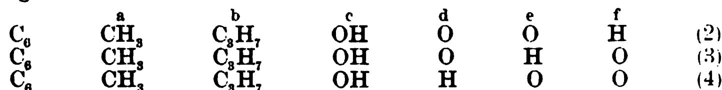
	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	H	H

Da beim Uebergange von Thymol in Thymochinon die HO-Gruppe gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, so ist im Oxythymochinon, entstanden durch Oxydation von Thymol und darauf folgende Bromirung, ein Chinonsauerstoff bei c vorhanden, das andere Sauerstoffatom möge bei e und das Hydroxyl bei d stehen.



	a	b	c	d	e	f	
C_6	CH_3	C_3H_7	O	(OH)	O	H	(1)

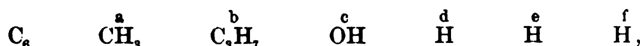
Bei der Bildung von Thymochinon aus Diamidothymol werden beide NH_2-Gruppen gegen Sauerstoff ausgewechselt, während die HO-Gruppe unverändert bei c bleibt. Es ist aber unentschieden, welche Stellungen die NO_2-, NH_2-Gruppen und schliefslich die Sauerstoffatome einehmen. Für das aus Dinitrothymol gewonnene Oxythymochinon sind dann 3 Fälle möglich.





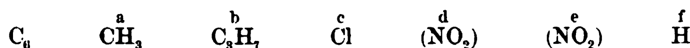
	a	b	c	d	e	f	
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	O	O	H	(2)
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	O	H	O	(3)
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	O	O	(4)

Da nun die auf beide Weisen erhaltenen Oxythymochinone identisch sind, so müssen in Formel 2 die Wasserstoffatome c und d symmetrisch sein gegen a, b, e, f, — in Formel 3 c und d, sowie e und f, symmetrisch gegen a und b, — in Formel 4 endlich c, d und f symmetrisch gegen a, b, e (LADENBURG, Theorie arom. Vrb. p. 14). Einen neuen Beweis für diese Verhältnisse liefern folgende Thatsachen (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1218). Dinitrothymol wird von PCl_5 in Chlordinitrocymol $C_{10}H_{11}(NO_2)_2Cl$ übergeführt. Letzteres wird durch Reduktion und darauf folgende Oxydation in Chloroxythymochinon $C_{10}H_{10}Cl(OH)O_2$ übergeführt, das Chloroxythymochinon endlich durch Kali in Dioxythymochinon $C_{10}H_{10}(OH)_2O_2$. Ist Thymol:



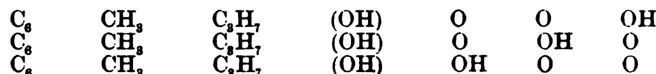
	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	H	H,

so ist Chlordinitrocymol:



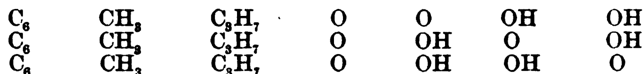
	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	Cl	(NO_2)	(NO_2)	H

und folglich im Oxythymochinon das Hydroxyl auch bei c. Das Dioxythymochinon kann dann sein:



C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	O	O	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	O	OH	O
C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	OH	O	O

Aus Dinitrothymol erhält man Diamidothymol, das durch Oxydation in Oxythymochinon und dann in dasselbe Dioxythymochinon übergeht. Da das Thymochinon aus Thymol einen der Chinonsauerstoffe bei c enthalten muss, so kann das so dargestellte Dioxythymochinon sein:



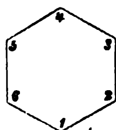
C_6	CH_3	C_3H_7	O	O	OH	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	O	OH	O	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	O	OH	OH	O

Wie man auch diese 6 Formeln combiniren mag, sie zeigen nothwendig, dass im Benzol 2 Paare symmetrisch gebundener Wasserstoffatome vorhanden sind.

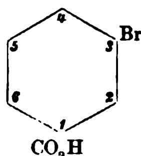
HÜBNER und PETERMANN (*A.* 149, 129) haben aus gebromter Benzoësäure $C_6H_4Br.CO_2H$ zwei verschiedene Bromnitrobenzoësäuren $C_6H_3(NO_2)Br.CO_2H$ dargestellt, die aber bei der Reduktion dieselbe Orthoamidobenzoësäure lieferten. Daraus folgt, dass die 2 durch die Nitrogruppe eingenommenen Wasserstoffatome symmetrisch zu dem durch CO_2H (in der Benzoësäure) vertretenen Wasserstoff gelagert sind.

WROBLEVSKY (*A.* 192, 196) hat aus Acetparatoluidin $C_6H_4(CH_3)(N.C_2H_3O.H)$ durch Bromiren Bromacettoluid $C_6H_3Br(CH_3).(N.C_2H_3O.H)$ und daraus durch Nitriren ein Bromnitroacettoluid $C_6H_2Br(NO_2)CH_3(N.C_2H_3O.H)$ dargestellt, das mit Kali in Essigsäure und Bromnitrotoluidin $C_6H_2Br(NO_2)(CH_3)NH_2$ zerfällt. Durch Salpetrigäther gewinnt man aus diesem Körper Bromnitrotoluol $C_6H_3Br(NO_2)CH_3$, hieraus durch Reduktion Toluidin $C_6H_4(N_2)CH_3$ und aus diesem endlich Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$, identisch mit demjenigen, welches aus dem oben erwähnten Bromacettoluid entsteht, beim Ersetzen der Gruppe $NC_2H_3O.H$ durch Wasserstoff. In dem Bromtoluol aus Bromacettoluid steht aber offenbar das Brom an einer anderen Stelle als in dem Bromtoluol aus Bromnitrotoluol. Da nun

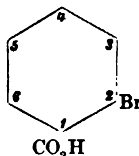
beide Bromtoluole identisch sind, so steht das Brom in den beiden Bromtoluolen an 2 Stellen, die symmetrisch sind zu dem durch CH_3 vertretenen Wasserstoff. Toluol geht durch Oxydation glatt in Benzoësäure über. WROBLEVSKY's Bromtoluole geben bei der Oxydation die Brombenzoësäure von HÜBNER und PETERMANN. Die im Bromtoluol durch Brom eingenommenen Wasserstoffatome sind demnach verschieden von denen, welche in HÜBNER und PETERMANN's Bromnitrobenzoësäuren durch die NO_2-, (resp. NH_2)-Gruppe eingenommen werden. Im Toluol sind folglich 2 Paare Wasserstoffatome symmetrisch zu CH_3 gelagert. Die Thatsache der symmetrischen Lagerung des Wasserstoffes lässt sich bequem veranschaulichen durch die Annahme eines regelmäfsigen Sechsecks.



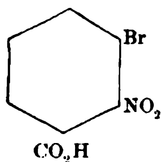
Man sieht dann leicht ein, dass eine Vertretung der Wasserstoffatome bei 1 und 2 völlig übereinstimmt mit einer Vertretung bei 1 und 6. Ebenso ist die Vertretung von 1 und 3 identisch mit 1 und 5. Die Stellung 1, 4 kommt nur einmal vor. Man bezeichnet als Orthoverbindungen diejenigen Derivate des Benzols, in welchen zwei benachbarte Wasserstoffatome (o = 1, 2) vertreten sind. Metaverbindungen entsprechen der Stellung m = 1, 3; Paraverbindungen sind p = 1, 4. Dass Paraverbindungen wirklich die Constitution 1, 4 haben, folgerte LADENBURG (*B.* 2, 140) aus den Versuchen von HÜBNER und PETERMANN (s. oben). Metabrombenzoësäure giebt nämlich beim Nitriren zwei isomere Bromnitrobenzoësäuren, welche bei der Reduktion ein und dieselbe Orthoamidobenzoësäure liefern. Dies ist nur möglich, wenn Metabrombenzoësäure



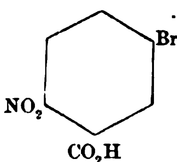
oder



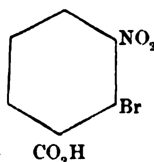
ist, denn dann sind die 2 isomeren Bromnitrobenzoësäuren:



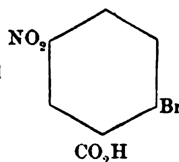
und



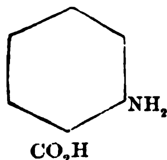
oder



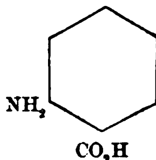
und



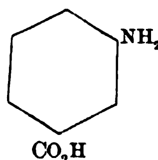
und man erhält für die identischen Amidobenzoësäuren:



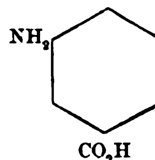
und



oder

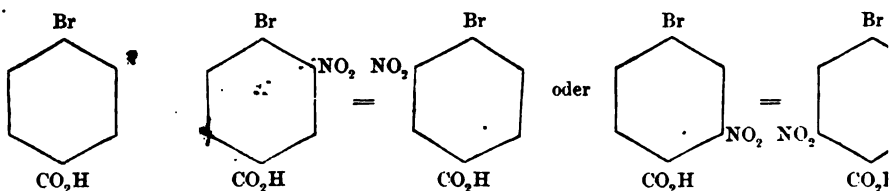


und



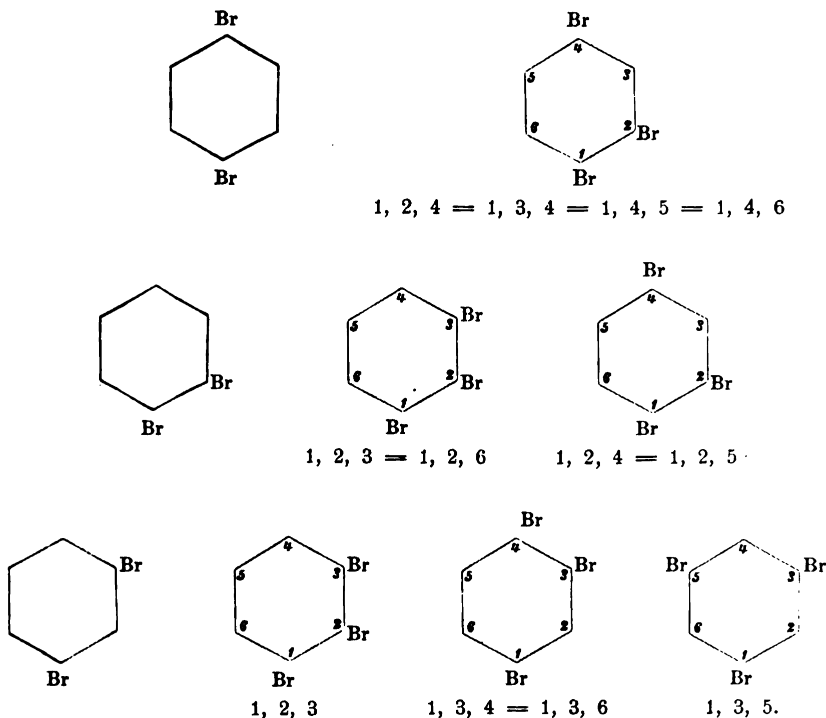
Ist nun Metabrombenzoësäure = 1, 3, so ist Orthoamidobenzoësäure = 1, 2, und folglich bleibt für die Parastellung nur 1, 4. Oder: Metabrombenzoësäure ist = 1, 2, dann ist Orthoamidobenzoësäure = 1, 3 und die Parasäure wiederum = 1, 4.

Wollte man der Metabrombenzoësäure die Form 1, 4 geben, so würde man für die isomeren Bromnitrobenzoësäuren erhalten



Durch Reduktion der Nitrogruppe und Elimination des Broms erhielte man : zwei verschiedene Amidosäuren 1, 3 (= 1, 5) oder 1, 2 (= 1, 6). Die Metastelle k also nicht = 1, 4 sein.

Die Parastellung ist aus obigen Thatsachen festgestellt; zweifelhaft bleiben die M und Orthostellung. Körner (*G.* 4, 443) zeigte an dem Verhalten der gebromten Ben: dass Orthokörper nothwendig die Stellung = 1, 2, Metakörper = 1, 3 haben. Zunä ergiebt sich nämlich, dass wenn man in einem Diderivat des Benzols, in welchem beiden Wasserstoffatome durch denselben Stoff ersetzt sind, ein drittes Wasserstoffa durch diesen Stoff substituirt von einem Parakörper nur ein Triderivat, von einem Or körper zwei und von einem Metakörper drei Triderivate sich ableiten lassen.



Das Tribrombenzol 1, 3, 4 (= 1, 2, 4) wird sich, wie man sieht, aus allen brombenzolen darstellen lassen. Der Versuch hat das vollkommen bestätigt (Kör Wroblevsky). Dieses Tribrombenzol schmilzt bei 44° und siedet bei 275°.

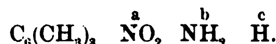
Durch Behandeln von zweifach gebromtem Anilin $C_6H_3Br_2.NH_2$ mit Salpetrigä entsteht flüssiges Dibrombenzol (Siedep.: 219°). Dies ist eine Metaverbindung, c es giebt beim Behandeln mit Salpetersäure zwei isomere Dibromnitroben: $C_6H_3Br_2(NO_2)$ (Schmelzp.: 61,6° und 82,6°). Aufserdem existirt ein drittes Dibromn benzol (Schmelzp.: 104,5°), das durch Vertretung von NO_2 gegen H, dasselbe Dibrombe liefert.

Aus dem Dibromnitroanilin $C_6H_2Br_2(NO_2)NH_2$ (Schmelzp.: 202,5°) entsteht d

ilpetrigäther das oben erwähnte Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 104,5°), folglich sind im ibromnitroanilin die Bromatome in der Metastellung (1, 3). Orthodibrombenzol ichmelzp.: — 1°, Siedep.: 223°) wird von Salpetersäure in Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 3°) übergeführt, und dieses giebt beim Behandeln mit Ammoniak Bromnitroanilin ichmelzp.: 104,5°), welches durch Brom in das Dibromnitroanilin (Schmelzp.: 202,5°) überht. Im Bromnitroanilin steht natürlich das Bromatom zu der NH_2-Gruppe in derselben)rtho-)Stellung wie im Orthodibrombenzol, und dasselbe ist der Fall mit dem einen Bromom im Dibromnitroanilin. Wird nun in Letzterem die NH_2-Gruppe durch Brom, die O_2-Gruppe durch H vertreten, so entsteht ein neues bei 87,4° schmelzendes Tribrombenzol. In demselben sind 2 Bromatome in der Metastellung und wiederum 2 Bromiome auch in der Orthostellung. Dasselbe kann nicht 1, 3, 4 (oder 1, 2, 4) sein, denn n solches schmilzt bei 44°. Es kann aber auch nicht 1, 3, 5 sein, denn dann müssten lle Bromatome in der Metastellung sein, folglich kann es nur 1, 2, 3 sein. Damit ist ıer bewiesen, dass Orthodibrombenzol = 1, 2 ist.

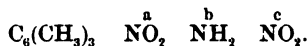
Ein ähnlicher Beweis ist von GRIESS geliefert worden (*B.* 7, 1226). Es giebt Diamidonzoësäuren $C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H$, welche beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Phenylenamine $C_6H_4(NH_2)_2$ zerfallen. Das bei 140° schmelzende Phenylendiamin entsteht nur ıs einer Diamidobenzoësäure, es ist also ein Paraderivat, — das bei 99° schmelzende $H_4(NH_2)_2$ entsteht aus zwei Diamidobenzoësäuren, ist also ein Orthoderivat, — das i 63° schmelzende Phenylendiamin entsteht aus drei Diamidobenzoësäuren (vrgl. URSTER, *B.* 7, 148 und 213) und ist also ein Metaderivat.

Andere Beweise für die Ortsstellung in den aromatischen Verbindungen ergeben sich s der Constitution des Mesitylens (Trimethylbenzol) $C_6H_3(CH_3)_3$ und dem Verhalten Naphthalins gegen Oxydationsmittel. Schon die glatte Bildung des Mesitylens aus eton $(CH_3)_2CO$ spricht für eine symmetrische Constitution desselben (BAEYER, *A.*), 306). Dass die 3 H-Atome im Mesitylen unter einander gleichwerthig sind, bewies DENBURG (*A.* 179, 163). Dieselben mögen als a, b, c bezeichnet werden, und in dem rch Nitriren aus Mesitylen gewonnenen Dinitromesitylen seien a und b durch NO_2 etzt. Das aus Dinitromesitylen durch Reduktion erhaltene Nitroamidomesitylen AULE) sei:



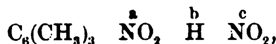
$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NO_2}\ \overset{b}{NH_2}\ \overset{c}{H}.$$

Dasselbe kann durch Nitriren in ein Dinitroamidomesitylen übergeführt werden, und s kann nur sein:



$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NO_2}\ \overset{b}{NH_2}\ \overset{c}{NO_2}.$$

Beim Behandeln mit Salpetrigäther giebt es Dinitromesitylen



$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NO_2}\ \overset{b}{H}\ \overset{c}{NO_2},$$

entisch mit dem früher erhaltenen. Folglich ist b = c.

Das durch Nitriren von Mesitylen erhaltene Nitromesitylen ist identisch mit dem odukt der Einwirkung von Salpetrigäther auf das oben erwähnte Amidonitromesitylen. itromesitylen ist folglich:



$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NO_2}\ \overset{b}{H}\ \overset{c}{H}.$$

Durch Reduktion erhält man daraus Amidomesitylen (Mesidin) und aus diesem durch itriren Nitromesidin:



$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NH_2}\ \overset{b}{NO_2}\ \overset{c}{H} \text{ oder}$$
$$C_6(CH_3)\ NH_2\ H\ NO_2.$$

Diese beiden Formeln sind aber identisch, da b = c ist. Da nun aber das Nitroıesidin identisch ist mit dem früher erwähnten Nitroamidomesitylen von MAULE und ılglich:



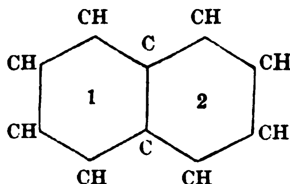
$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NH_2}\ \overset{b}{NO_2}\ \overset{c}{H} \text{ gleich } C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NO_2}\ \overset{b}{NH_2}\ \overset{c}{H}$$

) ist a = b oder: alle drei dem Benzolkerne angehörigen H-Atome des Mesitylens sind leichwerthig.

Das Mesitylen ist demnach = $C_6H_3\underset{1}{(CH_3)}\underset{3}{(CH_3)}\underset{5}{(CH_3)}$, Ersetzt man darin eine H_3-Gruppe durch H, so erhält man Isoxylol $C_6H_4(CH_3)_2$, unzweifelhaft eine Metaverindung, ebenso wie die aus Isoxylol entstehende Isophthalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$.

Das Naphtalin kann als eine Aneinanderlagerung von 2 Sechsecken betrachtet

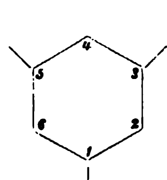
werden. Bei der Oxydation wird ein Sechseck zerstört, es bleiben davon nur 2 C-At am anderen Sechseck haften.

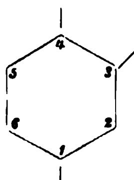


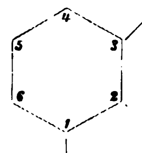
Bei der Oxydation trennen sich zwei C-Atome vom Sechseck 2 ab, während die : anderen C-Atome dieses Sechseckes in Carboxyl übergehen. Man erhält Phtals: $C_6H_4(CO_2H)_2$; diese ist daher eine Orthoverbindung (GRAEBE).

Die Derivate der Parareihe zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als jene Meta- oder Orthoreihe. Die Orthoverbindungen sind mit den Wasserdämpfen leichter flüchtig als die isomeren p- oder m-Körper (FITTIG, *A.* 168, 244). Sehr auffall zeigt sich dies an der Salicylsäure, Phtalsäure, o-Nitrophenol u. a. Das Verhalten k sogar zur Trennung der o-Derivate, namentlich von den p-Derivaten, benutzt werden p- und m-Derivate werden vom Chromsäuregemisch leicht oxydirt, und zwar so, dass C- und H-haltende Seitenkette in CO_2H übergeht. Orthoderivate werden dadurch vi oxydirt, d. h. zu CO_2, H_2O und Essigsäure u. s. w. Eine glatte Oxydation der o-Kö gelingt nur durch verd. Salpetersäure oder Chamäleonlösung.

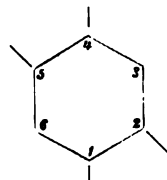
Werden im Benzol 3 oder 4 H-Atome vertreten, so kann dies in dreierlei W geschehen. Man erhält entweder ein Derivat von symmetrischer (s) Constitu (1, 3, 5 oder 1, 2, 4, 5), von unsymmetrischer (a) (1, 3, 4 oder 1, 3, 4, 5) oder nachbarter (v) (1, 2, 3 oder 1, 2, 3, 4) Constitution.

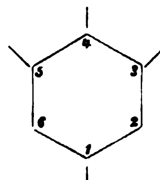


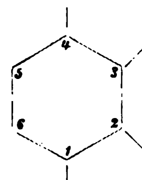




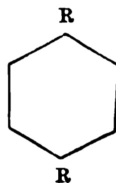
Symmetrisch (s). Unsymmetrisch (a). Benachbart (v).





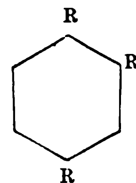


Tritt derselbe Stoff (R) drei- oder viermal an die Stelle von Wasserstoff in Benzol ein, so sind je drei Isomere möglich. Werden nur 2 H-Atome durch dies Substanz, das dritte H-Atom aber durch einen andern Stoff (R′) ersetzt, so sind 6 derivate $C_6H_3R_2R'$ möglich, 1 vom Paraderivat, 2 vom Orthoderivat 3 vom Metader:

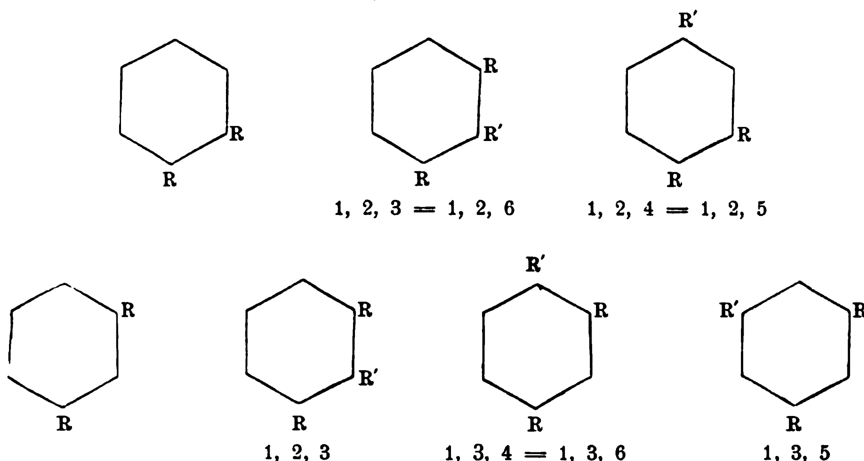


1, 4

giebt



1, 4, 3 = 1, 4, 5 u. s. w.



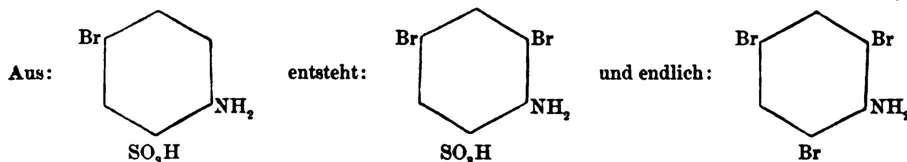
Werden drei H-Atome im Benzol durch drei verschiedene Stoffe vertreten, so sind 10 Isomere möglich. Bei der direkten Bildung von Triderivaten des Benzols werden stets 3 unsymmetrisch gelagerte H-Atome vertreten (WROBLEVSKY, *B.* 7, 1061; *A.* 192, 219). Sind im Benzol bereits drei H-Atome durch denselben Stoff vertreten, und es wird ein viertes H-Atom durch einen andern Körper vertreten, so sind 6 Isomere möglich u. s. w.

Ist im Benzol ein Wasserstoffatom (angenommen bei 1) bereits substituirt, so nimmt ein neu eintretender Körper eine Stellung ein, welche abhängt von der Natur des bei 1 befindlichen Stoffes. Ist bei 1 ein mehr basischer Körper vorhanden: NH_2, HO, CH_3, CH_2..., aber auch Cl, J, Br, so wird (beim Behandeln mit Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure) ein Paraderivat gebildet, neben wechselnden Mengen des Orthoderivates. Befindet sich in 1 ein saurer Körper: CO_2H, SO_3H, SO_2.., COH, $CO.CH_3$ oder NO_2 so entsteht vorzugsweise ein Metaderivat, neben sehr wenig Para- und Orthoderivat (HÜBNER, *B.* 8, 873; NÖLTING, *B.* 9, 1797). Tritt in ein Diderivat C_6H_4AB ein Körper C ein, so bethätigen sowohl A wie B ihren Einfluſs und diejenige Gruppe (A oder B), deren Einfluss prädominirend ist, wird C seine Stelle anweisen. Wenn A die Gruppe OH ist, so übt sie den orientirenden Einfluſs auf C(= NO_2, SO_3H, Cl, Br, J) aus, B mag = Cl, Br, J, NO_2, SO_3H, CO_2H, NH_2 sein.

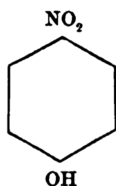
Ist A = NH_2, so übt A meist den prädominirenden Einfluss aus, wenn B nicht = OH ist. Ist A weder OH noch NH_2, so üben A und B gleichzeitig den orientirenden Einfluss aus, wenn AB = 1, 2 oder = 1, 4 war. Ist aber AB = 1, 3, so findet die weitere Substitution statt, wie wenn 3 gar nicht besetzt wäre. Ist in diesem Fall A neutral, B sauer, so muſs man A in 1 annehmen (NÖLTING).

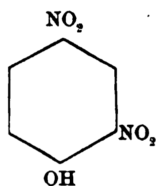
Wenn also AB = 1, 4 ist, so geht die neue Gruppe C nach 2 und dann D nach 6; ist AB = 1, 2, so geht C nach 4 und gleichzeitig in geringerem Grade nach 6. — Ein 1, 3-Derivat verhält sich bei weiterer Substitution wie ein Monoderivat.

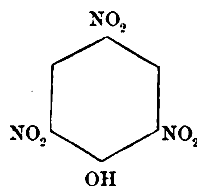
Aus dem Verhalten der Amidobenzolsulfonsäuren $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ gegen Brom folgert LIMPRICHT (*A.* 191, 252), dass jedes neu eintretende Bromatom zum vorhandenen Bromatom die Metastellung einnimmt.



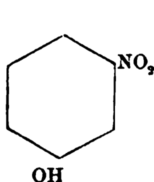
Diese Verhältnisse wiederholen sich ganz allgemein bei Ortho- und Paraderivaten, nicht aber bei Metaderivaten und gelten nicht blos für Brom (resp. Cl, J), sondern auch für NO_2 und SO_3H. Nitrophenol, Dinitrophenol und Trinitrophenol zeigen folgende Constitution.

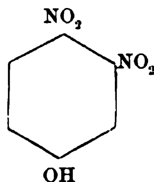


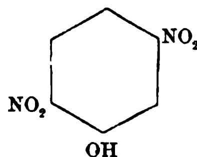


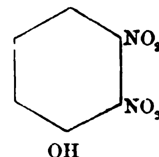


Aus Metanitrophenol entstehen aber Dinitrophenole nach folgendem Schema:









Anmerkung. Statt der graphischen Darstellung kann man sich auch der aufgelösten Formeln bedienen. Die 3 isomeren Trichlorbenzole $C_6H_3Cl_3$ erhalten dann folgende Formeln:

s Trichlorbenzol $C_6HClHClHCl = C_6(HCl)_3$
a Trichlorbenzol $C_6H_2ClHCl_2$
r Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ u. s. w.

(Wroblevsky, *B.* 12, 161).

Additionsprodukte organischer Verbindungen. Denkt man sich im Benzol jedes Kohlenstoffatom nur mit 2 anderen Kohlenstoffatomen verbunden, so wird an jedem C-Atom je eine Affinität frei. Hieraus erklärt sich die Thatsache, dass aromatische Verbindungen bis zu 6 Atomen Wasserstoff, Chlor u. s. w. direkt aufnehmen können. Die ringförmige Lagerung bleibt dabei erhalten, und die Additionsprodukte gehen mit grofser Leichtigkeit wieder in normale Benzolderivate über. Das Benzol verbindet sich direkt mit Chlor zu $C_6H_6Cl_6$, beim Behandeln mit Kali zerfällt diese Verbindung aber in 3HCl und $C_6H_3Cl_3$.

Isomere Derivate zeigen eine verschiedene Reaktionsfähigkeit. Von den 3 Brombenzylbromiden $C_6H_4Br.CH_2Br$ geht das o-Derivat am langsamsten, das p-Derivat am raschesten doppelte Zersetzungen ein. Erhitzt man z. B. gleiche Mengen dieser Körper mit Wasser auf 135°, oder kocht man sie mit alkoholischem Kaliumacetat, so stehen die ausgetretenen Brommengen beim o-, m- und p-Derivat im Verhältniss = 53 : 76 : 100 (Jackson, *B.* 12, 2243).

Bildung aromatischer Verbindungen aus Fettkörpern. Direkte Uebergänge aus der Fettreihe in die aromatische Reihe kommen nur ganz vereinzelt vor. Aus Aceton entsteht beim Behandeln mit Schwefelsäure Mesitylen C_9H_{12}. $3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O$. Derselbe Körper bildet sich bei der Destillation der Lösung von Allylen in conc. H_2SO_4 mit Wasser. $3C_3H_4 = C_9H_{12}$. — Beim Kochen von Brenztraubensäure mit Baryt bildet sich Uvitinsäure $C_9H_8O_4$. — Oxyuvitinsäureester $(C_2H_5)_2.C_9H_6O_5$ entsteht bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigester. — Hydrochinon und Hydrochinondicarbonsäure $C_8H_6O_6$ erhält man bei der Einwirkung von Kali auf Succinylbernsteinsäureester. Hydrochinon entsteht auch bei der Destillation von bernsteinsauren Salzen. — Ungesättigte Fettkörper gehen zuweilen durch Condensation in aromatische Verbindungen über. Aus Acetylen C_2H_2 entsteht bei Rothgluth Benzol $C_6H_6 = 3C_2H_2$.

Die Fähigkeit mehratomiger Säuren und Alkohole (der Fettreihe), die Fällung von Metalloxyden durch Alkalien zu verhindern, findet sich auch bei den entsprechenden Verbindungen der aromatischen Reihe, aber, wie es scheint nur bei Orthoderivaten (Weith, *B.* 9, 342). Eine alkalische Lösung von (1 Mol.) Salicylsäure vermag ½ At. Kupfer in Lösung zu halten, während der m- und p-Oxybenzoësäure diese Fähigkeit durchaus abgeht. Ebenso löst sich CuO in einer alkalischen Lösung von o-Dioxybenzol (Brenzkatechin), aber nicht von m- und p-Dioxybenzol. Auch Pyrogallol, Gallussäure, Chinasäure verhindern die Fällung des Kupferoxyds, nicht aber die zweibasisch-zweiatomigen Säuren (Phtalsäure, Isophtalsäure u. s. w.). Eine glatte Umwandlung von Körpern der aromatischen Reihe in Verbindungen der Fettreihe finden nur

höchst selten statt. So entsteht aus dem Additionsprodukt von ClHO an Benzol, beim Behandeln mit Baryt, Fumarsäure. Bei der Einwirkung eines Gemenges von HCl und $KClO_3$ auf Gallussäure entsteht Isotrichlorglycerinsäure. Salpetrige Säure, in eine ätherische Lösung von Brenzkatechin geleitet, erzeugt Carboxytartronsäure.

I. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

In der aromatischen Reihe repräsentiren die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} die Grenzreihe und entsprechen daher der Sumpfgasreihe bei den Fettkörpern. Sie entstehen beim Glühen der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ und $C_nH_{2n-10}O_4$ mit Kalk. Die Homologen lassen sich aus den Bromüren $C_nH_{2n-7}Br$ durch Behandeln mit Alkyljodüren (oder Bromüren) und Natrium darstellen. $C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} lassen sich auch aus Benzol gewinnen, indem man durch dasselbe Chlormethyl leitet, bei Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 28, 147). Es entsteht hierbei wesentlich Durol $C_6H_2(CH_3)_4$. Toluol liefert bei gleicher Behandlung: m-Xylol und wenig p-Xylol, Pseudocumol und wenig Mesitylen, Durol, β-Durol, Penta- und Hexamethylbenzol (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329; FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 29, 481). — Aethylen, durch ein erwärmtes Gemisch von Benzol und Chloraluminium geleitet, liefert Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylbenzol (BALSOHN. *Bl.* 31, 539).

Benzol und seine methylirten Homologen C_8H_8, C_9H_{10}, C_9H_{12} kommen in einigen Steinölen vor (in Sehnde in Hannover: BUSSENIUS und EISENSTUCK, *A.* 113, 151 und 169; UELSMANN, *A.* 114, 279; im galizischen Steinöl: FREUND, *A.* 115, 19).

Diese Kohlenwasserstoffe bilden sich auch bei der trocknen Destillation organischer Substanzen und sind daher im Steinkohlentheer (RITTHAUSEN, *J.* 1854, 602) und im rohen Holzgeist enthalten (CAHOURS, *A.* 76, 286; KRÄMER, GRODZKI, [*B.* 9, 1924] benutzen zu ihrer Abscheidung Chlorzink). Theorie der Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} im Gastheer: JACOBSEN, *B.* 10, 853. Sie entstehen ferner beim Behandeln von Campher mit Chlorzink (FITTIG, *A.* 145, 129); beim Durchleiten von Petroleum, Braunkohlentheer u. s. w. durch glühende, mit Kohlen gefüllte, Röhren (LETNY, *B.* 10, 412; 11, 1210). Sind die Röhren genügend weit, so entstehen auch Naphtalin, Anthracen, Phenanthren. — Beim Erhitzen von Terpentinöl (Siedep.: 152—154°) mit Jod im Rohr auf 230—250° entstehen fast genau dieselben Kohlenwasserstoffe, wie aus Campher und Chlorzink (PREIS, RAYMANN, *B.* 12, 219).

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sind bei gewöhnlicher Temperatur aromatisch riechende Flüssigkeiten, unzersetzt flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. In rauchender Schwefelsäure lösen sie sich leicht unter Bildung von Sulfonsäuren; die Lösungen sind mit Wasser mischbar, und bei der Destillation der Sulfonsäuren wird der Kohlenwasserstoff regenerirt. Hierauf beruht eine allgemeine Trennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe von allen anderen wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffen (BEILSTEIN, *A.* 133, 34). Auch in rauchender Salpetersäure lösen sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} leicht, indem sie dabei in Nitroderivate übergehen. (Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe lösen sich nicht in Salpetersäure).

Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Chromsäuremischung) wirken nicht auf Benzol, sondern nur auf dessen Homologie ein, damit Säuren erzeugend. — Chlorkohlenoxyd wirkt, in Gegenwart von Chloraluminium, auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} ein und erzeugt Säurechloride und Ketone. 1) $C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$; — 2) $2C_6H_6 + CO.Cl_2 = (C_6H_5)_2.CO + 2HCl$. — Beim Erhitzen mit überschüssiger conc. Jodwasserstoffsäure auf 280° liefern die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} dieselben Additionsprodukte C_nH_{2n}, welche BEILSTEIN und KURBATOW (*B.* 13, 1818) im kaukasischen Petroleum aufgefunden haben.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} verbinden sich direkt mit Chromylchlorid zu braunen Verbindungen $C_nH_{n-6}.2CrO_2Cl_2$, welche beim Erhitzen auf 200—210° Salzsäure verlieren und Verbindungen $C_nH_{2n-8}.2CrO_2Cl$ liefern. Bei den Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten (Toluol) erfolgt die Einwirkung besonders leicht, indem das Chromylchlorid augenscheinlich die Seitenkette zunächst angreift. $C_6H_5.CH_3 + 2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. Wasser zerlegt diese Verbindungen unter Bildung von Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$. Benzol wird nur beim Erwärmen von CrO_2Cl_2 angegriffen und liefert dann sofort den Körper $C_6H_4.2CrO_2Cl$, welcher, mit Wasser in Berührung, Chinon abscheidet (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 218).

1. Benzol C_6H_6. *Bildung.* Beim Glühen von Benzoësäure $C_7H_6O_2$ (MITSCHERLICH, *A.* 9, 39) oder von Phtalsäure $C_8H_6O_4$ (MARIGNAC, *A.* 42, 217) mit Kalk; bei der trocknen Destillation von Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 146). Beim Erhitzen von Acetylen bis zur

Schmelzhitze des Glases, neben Styrol C_8H_8, Naphtalin $C_{10}H_8$, Rete $C_{18}H_{18}$ u. s. w. (BERTHELOT, *A. ch,* [4] 9, 469). Beim Durchleiten von Terpentin u. s. w. durch ein glühendes Rohr.

Darstellung im Kleinen. Man destillirt 1 Thl. Benzoësäure mit 3 Thln. Kalk.

Darstellung im Grofsen. Das beim Destilliren von Steinkohlentheer zunächst übergehende leichte Theeröl wird durch Schütteln mit Natronlauge von Phenolen $C_nH_{2n-6}O$, und durch Schwefelsäure von basischen Körpern befreit. Man rektificirt nun unter Anwendung eines dem Dephlegmator der Spiritusbrennereien nachgebildeten Apparates, da Benzol bei 80°, das nächstfolgende Toluol aber bei 110° siedet. Völlig rein erhält man das Benzol durch Ausfrieren und Pressen der erstarrten Masse. Die beigemengten homologen Kohlenwasserstoffe erstarren nicht. (Einfacher Apparat hierzu: HOFMANN, *B.* 4, 163.) — In dem Vorlauf des Rohbenzols sind CS_2, C_5H_{10}, C_6H_{12}, C_4H_6 (HELBING, *A.* 172, 281), sowie Alkohol und Acetonitril $CH_3.CN$ (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 30, 519) nachgewiesen worden. — Benzol siedet bei 80,36° (REGNAULT).

Spec. Gew.

ADRIEENZ, *B.* 6, 442.		PISATI, PATERNO, *J.* 1874, 368.	JANOVSKY (*M.* 1, 311).				JANOVSKY *M.* 1, 514).	
Bei 0	0,90023	0,899487	Bei 15,4°	— 0,8850	34°	— 0,8600	15°	= 0,8872
10	0,88982	—	17	— 0,8830	35	— 0,8595	17	= 0,8840
15	0,88462	0,883573	19	— 0,8802	36	— 0,8580	18	= 0,8823
20	0,87940	—	20	— 0,8790	38	— 0,8545	20	= 0,8789
25	0,87417	0,872627	24	— 0,8740	39	— 0,8530	23	= 0,8740
40	0,85829	—	27	— 0,8690	40	— 0,8525	25	= 0,8707
50	0,84748	0,846170	33	— 0,8615	42	— 0,8501	28	= 0,8651
65	0,83078	—					30	= 0,8615
75	0,81923	0,818721						

Erstarrt unter 0° zu rhombischen Prismen (GROTH, *J.* 1870, 2). Löst leicht Fette („Fleckwasser"), Oele u. s. w. Benzol, durch rothglühende Röhren geleitet, zersetzt sich in Diphenyl $C_{12}H_{10}$, Diphenylbenzol und Isodiphenylbenzol $C_{18}H_{14}$, Triphenylen $C_{18}H_{12}$, Benzerythren $C_{24}H_{48}$ und ölige Kohlenwasserstoffe (BERTHELOT, *J.* 1856, 540; SCHULTZ, *A.* 174, 229; SCHMIDT, *B.* 7, 1365; *A.* 203, 118).

Bei der Oxydation von Benzol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure werden Ameisensäure, Benzoësäure und Phtalsäure, neben einigen andern Körpern, gebildet (CARIUS, *A.* 148, 50); Chromoxychlorid, in Eisessig gelöst, oxydirt zu Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ (CARSTANJEN). — Mit unterchloriger Säure verbindet sich Benzol direkt zu Phenosechlorhydrin $C_6H_6(ClHO)_3$. — Chlordioxyd (Chlorigsäureanhydrid) erzeugt Chlorbenzol C_6H_5Cl, Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$, Trichlorchinon und Trichlorhydrochinon $C_6H_3Cl_3O_2$ (Trichlorphenomalsäure: CARIUS, *A.* 140, 317; KRAFFT, *B.* 10, 797). Wird das Einwirkungsprodukt von ClO_2 auf Benzol mit Baryt gekocht, so entsteht Fumarsäure $C_4H_4O_4$ (CARIUS). — Chlorschwefel (SCl) wirkt erst bei 250° auf Benzol und erzeugt Chlorbenzol C_6H_5Cl, bei Gegenwart von Zinkstaub tritt aber eine sehr lebhafte Reaktion ein. Man erhält wenig $(C_6H_5)_2S_2$ und andere Schwefelkörper (SCHMIDT) (s. Thiophenol). — Bei der Einwirkung von Ozon auf Benzin soll ein amorpher, sehr explosiver Körper entstehen, der schon von Wasser zersetzt wird (HOUZEAU, RENARD, *A.* 170, 123); daneben wird wenig Phenol gebildet (NENCKI, GIACOSA, *H.* 4, 339). Auch beim Schütteln von Benzol mit Palladiumwasserstoff und etwas Wasser, bei Luftzutritt, entsteht Phenol (HOPPE, *A.* 12, 1552). Ozon, in Benzol geleitet, erzeugt Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure, aber weder Phenol noch einen explosiven Körper (LEEDS, *B.* 14, 975). Bringt man Benzol zu nascirendem Ozon (mit Wasser übergossene Phosphorstücke), so entstehen Oxalsäure und Phenol, Letzteres aber nur beim Arbeiten an der Sonne. Auch durch Wasserstoffsuperoxyd wird Benzol zu Oxalsäure und Phenol oxydirt (LEEDS). — Bei längerem Einleiten von NO_2 in Benzol entstehen Nitrobenzol, Pikrinsäure und Oxalsäure. Einmal wurde hierbei auch ein Körper C_6H_4O (Isophenylenoxyd) erhalten, der bei 215°, ohne zu schmelzen, in feinen, hellgelben Nadeln sublimirte, geruchlos war und sich in Alkohol löste (LEEDS, *Am. Chem.* 2, 277). — Ein Gemenge von Jodwasserstoffsäure und Phosphor ist bei 280° ohne Wirkung auf Benzol. Erhitzt man aber Benzol mit sehr viel höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280°, so wird Hexahydrobenzol C_6H_{12}, aber kein Hexan C_6H_{14} gebildet (WREDEN, Ж 9, 252; vgl. BERTHELOT (*Bl.* 28, 498).

Benzol verbindet sich direkt mit Pikrinsäure zu einer wenig beständigen Verbindung (FRITZSCHE).

Benzolkalium C_6H_5K und $C_6H_4K_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzol mit Kalium auf 230—250° (ABELJANZ, *B.* 9, 10). — Blauschwarzes, krystallinisches Gemenge. Entzündet sich an der Luft explosionsartig. Lässt man Wasser (oder Bromäthyl) zu unter Benzol befind-

schen Benzolkalium treten, so entstehen Diphenylbenzol $C_6H_4(C_6H_5)_2$, wenig Diphenyl $(C_6H_5)_2$ und ein bei 222° siedendes Oel (C_6H_8). — $AlCl_3.3C_6H_6$. *Bildung.* Man leitet Salzsäuregas in eine Mischung von $AlCl_3$ und Benzol (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 390; *B.* 11, 2151). — Orangefarbenes, dickflüssiges Oel. Spec. Gew. = 1,14 bei 0°; = 1,12 bei 20°. Erstarrt bei — 5° und schmilzt bei + 3°. Wird von Wasser in seine Bestandtheile zerlegt. Brom wirkt äufserst heftig ein und liefert C_6Br_6. Auch CCl_4, $C_5H_{11}Cl$ u. s. w. wirken ein. — $AlBr_3.C_6H_6$. *Bildung.* Man vermischt trocknes Bromaluminium mit Benzol und leitet Bromwasserstoffgas hindurch (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 305). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,49 bei 0°, = 1,47 bei 20°. Erstarrt bei — 15° krystallinisch. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird von Wasser, unter Abgabe von Benzol, zerlegt. Brom wirkt sehr heftig ein.

Verbindung $C_6H_4.2CrO_2Cl$. *Bildung.* Beim Kochen von 4 Thle. Benzol mit 1 Thl. $CrO_2.Cl_2$ (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 269). — Brauner Niederschlag; giebt mit Wasser Chinon.

Hexahydrobenzol C_6H_{12}. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen von je 0,6 ccm Benzol mit 20 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 280° (WREDEN, ZNATOWICZ, *A.* 187, 163). — Siedep.: 69°; spec. Gew. = 0,76 bei 0°.

2. Toluol $C_7H_8 = C_6H_5(CH_3)$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Tolubalsam (DEVILLE, *A. ch.* [3] 3, 168), Drachenblut (GLÉNARD, BOUDULT, *C. r.* 19, 505), des Harzes von Pinus maritima (PELLETIER, WALTER, *A. ch.* [2] 67, 278). Aus Brombenzol C_6H_5Br, Jodmethyl und Natrium (FITTIG, TOLLENS, *A.* 131, 303). — Siedep.: 110,3°. Spec. Gew. = 0,8824 bei 0°; = 0,8720 bei 15° (WARREN, *Z.* 1865, 666). Wird Toluoldampf durch ein hellroth glühendes Porzellanrohr geleitet, so entstehen Benzol, Naphthalin, Anthracen, $C_{14}H_{10}$, Dibenzyl $C_{14}H_{12}$ u. a. (BERTHELOT, *Bl.* 7, 218). GRAEBE (*B.* 7, 48) bestätigte diese Beobachtungen, erhielt aber aufserdem Phenanthren, dagegen kein Naphthalin und Benzyltoluol. — Toluol über erhitztes Bleioxyd geleitet, liefert Diphenyl, Stilben, Anthracen, Phenanthren und flüssige Kohlenwasserstoffe (LORENZ, *B.* 7, 1098). Lässt man ein Gemisch gleicher Moleküle Benzol und Toluol durch eine eiserne, mit Bimstein gefüllte Röhre tropfen, die auf Dunkelrothglut erhitzt ist, so erhält man Naphthalin, Diphenyl, Phenyltolyl, isomere Ditolyle, isomere Methylendiphenylene $C_{13}H_{10}$, Phenanthren, Anthracen, p-Diphenylbenzol, ein Carbür $C_{32}H_{28}$ und flüssige Kohlenwasserstoffe: 1) Schmelzp.: 13°; Siedep.: 293—316°; — 2) Siedep.: 359—383°; — 3) Siedep.: 404—427° (CARNELLEY, *Soc.* 37, 702). — Beim Erhitzen von Toluol mit Jodphosphonium PH_4J auf 350° entsteht ein Kohlenwasserstoff C_7H_{10} (BAEYER, *A.* 155, 271). Beim Erhitzen mit viel rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° entsteht Hexahydrotoluol C_7H_{14}. — Verdünnte Salpetersäure und Chromsäuregemisch führen das Toluol in Benzoësäure über. — Mit NO_2 längere Zeit in Berührung, entstehen o-Nitrotoluol, Dinitroorcin, Oxalsäure, Benzoësäure und eine Dioxybenzoësäure (LEEDS, *B.* 14, 482).

$AlCl_3.3C_7H_8$. *Bildung* wie $AlCl_3.3C_6H_6$ (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 390; *B.* 11, 2151). — Spec. Gew. = 1,08 bei 0°; = 1,06 bei 22°. Bleibt bei — 17° flüssig. Giebt mit Brom $C_6Br_5.CH_3$. — $AlBr_3.3C_7H_8$. *Bildung.* Man leitet Bromwasserstoffgas durch eine Lösung von $AlBr_3$ in Toluol (GUSTAVSON). — Rothbraune Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,37 bei 0°, = 1,35 bei 20°. Nicht unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in Toluol. Wird von Wasser lebhaft zersetzt unter Abscheidung von Toluol.

Benzylidendichlorochromsäure $C_7H_8.CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thle. CrO_2Cl_2 in Toluol wird in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Thle. CS_2 und 10 Thln. Toluol getropft und der entstandene Niederschlag mit CS_2 gewaschen (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 225). — Dunkelchokoladenbrauner, krystallinischer Niederschlag. Löslich in Eisessig, löslich unter Zersetzung in Alkohol und Aether. Zieht begierig Wasser an und zerfällt mit Wasser unter Bildung von Bittermandelöl. Mit $(C_2H_5)_2O$ entstehen Bittermandelöl und $C_2H_5.Cl$. — Zerfällt beim Erhitzen auf 240—250° in HCl und das Säurechlorid $C_7H_8.2CrO_2Cl = C_6H_5.CH(O.CrOCl)_2$, welche sich gegen H_2O und Aether wie die ursprüngliche Verbindung $C_7H_8.2CrO_2Cl_2$ verhält. Sie ist dunkler und beständiger als diese.

Hydrotoluol C_7H_{10}. *Bildung.* Beim Erhitzen von Toluol mit PH_4J auf 350° (BAEYER, *A.* 155, 271). — Siedep.: 105—108°.

Hexahydrotoluol C_7H_{14}. *Darstellung.* Aus Toluol und viel Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) bei 280° (WREDEN, ZNATOWICZ, *A.* 187, 161). — Siedep.: 97°; spec. Gew. = 0,772 bei 0°, = 0,758 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Wird von Salpeterschwefelsäure in der Kälte nicht verändert, beim Erhitzen aber völlig zu CO_2 und H_2O verbrannt.

3. Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}. 1. **Xylol** $C_6H_4(CH_3)_2$. Die drei isomeren Dimethyl-

benzole sind im Steinkohlenöle enthalten, und zwar in überwiegender Menge Metaxylol (FITTIG, *A.* 153, 265). Beim Schütteln von rohem Xylol mit gewöhnlicher Schwefelsäure gehen (JACOBSN, *B.* 10, 1009) nur Meta- und Orthoxylol in Lösung, Paraxylol bleibt ungelöst. Man verdünnt die saure Flüssigkeit mit Wasser, entfernt die freie Schwefelsäure durch $BaCO_3$ und neutralisirt dann mit Soda. Beim Eindampfen krystallisirt erst orthoxylolsulfonsaures Natrium.

Dimethylbenzole entstehen beim Durchleiten von $CH_3.Cl.$ durch auf 75 bis 80° erwärmtes Toluol, bei Gegenwart von (1/5 Thl.) Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS). Man erhält m-Xylol, neben sehr wenig (5%) p-Xylol (ADOR, RILLIET, *B.* 11, 1627).

a. o-Xylol. *Vorkommen.* Im Theeröl (s. oben). — *Bildung.* Bei der Destillation von p-Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ mit Kalk (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 238). Aus o-Bromtoluol mit Methyljodid und Natrium (JANNASCH, HÜBNER, *A.* 170, 117; REYMANN, *Bl.* 26, 532). Beim Erhitzen von Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ mit überschüssigem P_2S_5 ensteht reines o-Xylol (PICCARD, *B.* 12, 580). — Siedep.: 142—143° (i. D.) (JACOBSEN, *B.* 10, 1013). Wird von verdünnter Salpetersäure zu o-Toluylsäure $C_8H_8O_2$ oxydirt, vom Chromsäuregemisch aber total verbrannt (FITTIG, BIEBER). Beim Schütteln mit einer kochenden Lösung von Kaliumpermanganat entstehen o-Toluylsäure und Phtalsäure (JACOBSEN).

b. m-Xylol (Isoxylol). *Bildung.* Aus m-Jodtoluol, Methyljodid und Natrium (WROBLEVSKY, *A.* 192, 200); aus Toluol, CH_3Cl und $AlCl_3$ (S. oben). — Seine Abscheidung aus Steinkohlenxylol wurde oben erwähnt. Eine andere Methode, es von seinen Isomeren zu befreien, besteht darin, das Steinkohlenxylol anhaltend mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) zu kochen. p- und o-Xylol werden dadurch in Säuren übergeführt, das m-Xylol nicht (FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 10). — Rein erhält man m-Xylol beim Glühen von Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 236) oder Mesitylensäure (FITTIG, VELGUTH) $C_9H_{10}O_2$ mit Kalk. — Siedep.: 139,8° (cor.); spec. Gew. = 0,8780 bei 0°, = 0,8660 bei 15° (WARREN). Charakteristisch für Metaxylol ist, dass es von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen wird, vom Chromsäuregemisch aber zu Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt wird (FITTIG). Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure liefert es ein Trinitroderivat $C_8H_7(NO_2)_3$, das bei 176° schmilzt und durch seine geringe Löslichkeit in Alkohol ausgezeichnet ist. — Beim Erhitzen mit überschüssiger, conc. HJ auf 280° entsteht Hexahydroxylol C_8H_{16}; mit PH_4J wird aber, selbst bei 350°, nur C_8H_{14} erhalten.

Xylidendichlorochromsäure $C_8H_{10}.2CrO_2Cl_2 = CH_3.C_6H_4.CH(OCrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Aus m-Xylol und CrO_2Cl_2 wie die Toluolverbindung (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 244). — Brauner Niederschlag. Giebt mit Wasser m-Toluylsäurealdehyd. Zerfällt bei 200—210° in HCl und die Verbindung $CH_3.C_6H_4.CH.2(CrO_2.Cl)$.

Tetrahydro-m-Xylol C_8H_{14}. *Bildung.* Durch Erhitzen von Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ mit Wasser auf 180° oder mit HJ auf 150°; durch Destillation des Calciumsalzes des Oxycamphersäureanhydrids (WREDEN, *A.* 163, 370). Beim Erhitzen von Camphersäure mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195—200° (GILLE); bei der Destillation von Camphersäure oder von camphersaurem Ammoniak mit $ZnCl_2$ (BALLO, *A* 197, 322). Beim Erhitzen von je 8 g Camphersäure mit 12 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) auf 200° (WREDEN, *A.* 187, 171). — Siedep.: 119°; spec. Gew. = 0,814 bei 0°, = 0,794 bei 14° (WREDEN). Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure, Isotoluyl-, Isophtal- und Terephtalsäure oxydirt. Giebt mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-m-Xylol.

Durch Erhitzen von camphersaurem Kupfer auf 200° erhielt MOITESSIER (*J.* 1866, 410) einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14}. — WREDEN (*A.* 187, 168) beobachtete für denselben den Siedep.: 104—107° und das spec. Gew. = 0,800 bei 0°.

Tetrahydro-m-Xylol wird sich wohl auch in dem Gemenge isomerer Carbüre C_8H_{14} befunden haben, welches BAEYER (*A.* 155, 273) durch Erhitzen von rohem Steinkohlenxylol mit $PH_3.HJ$ auf 350° erhielt. — Diese Carbüre C_8H_{14} siedeten bei 122 bis 125° und lieferten bei der Oxydation Iso- und Terephtalsäure.

Hexahydro-m-Xylol C_8H_{16}. *Bildung.* Aus m-Xylol oder Camphersäure und viel Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) bei 280° (WREDEN, *A.* 187, 155; *Ж.* 6, 55; 9, 247). — Flüssig. Siedep.: 116—120°. Spec. Gew. = 0,781 bei 0°; = 0,765 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Giebt mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-m-Xylol. Wird von Chromsäure zu CO_2 und H_2O verbrannt. Brom wirkt substituirend.

c. p-Xylol *Bildung.* Aus p-Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$, Methyljodid und Natrium (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 303); aus p-Dibrombenzol, Methyljodid und Natrium. $C_6H_4Br_2 + 2CH_3J + 4Na = C_6H_4(CH_3)_2 + 2NaJ + 2NaBr$ (V. MEYER, *B.* 3, 753). —

Darstellung. Man befreit Steinkohlenxylol durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure von o- und m-Xylol, löst den Rückstand unter mäfsigem Erwärmen in schwach rauchender Schwefelsäure und versetzt die schwefelsaure Lösung vorsichtig mit Wasser. Es scheidet sich p-Xylolsulfonsäure aus, die in verdünnter Schwefelsäure wenig löslich ist. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren oder stellt das Natriumsalz dar, krystallisirt dieses um und zerlegt dasselbe durch Destillation mit Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 10, 1009). — Man mengt je 50 g p-Dibrombenzol, mit 80 g Methyljodid und 25 g dünn zerschnittenem Natrium und giebt absoluten Aether hinzu. Ist die Reaktion, welche man im Kolben am aufrechten Kühler vornimmt, beendet, so wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand über freiem Feuer destillirt (JANNASCH, *B.* 10, 1356). — Erstarrt im Kältegemisch zu monoklinen Prismen und schmilzt bei + 15° (JANNASCH, *A.* 171, 80). Siedep.: 136—137°. Spec. Gew. = 0,8621 bei 19,5° (FITTIG, GLINZER). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht p-Toluylsäure, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Terephtalsäure $C_8H_6O_4$.

Hexahydro-p-Xylol C_8H_{16}. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$ mit Chlorzink auf 150—160° (R. SCHIFF, *B.* 13, 1407). — Flüssig. Siedep.: 137,6° (cor.). Spec. Gew. = 0,7956 bei 4°. Giebt mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-p-Xylol.

2. **Aethylbenzol** $C_6H_5.C_2H_5$. *Vorkommen.* Neben Toluol im thierischen Oele (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 70). — *Bildung.* Aus Brombenzol C_6H_5Br, Aethylbromid und Natrium (TOLLENS, FITTIG, *A.* 131, 310); beim Einleiten von Aethylen in ein erwärmtes Gemenge von Benzol und Chloraluminium (BALSOHN, *Bl.* 31, 540); beim Erhitzen von Benzol mit Aether $(C_2H_5)_2O$ und Chlorzink auf 180° (BALSOHN, *Bl.* 32, 618). — *Darstellung.* Man bringt gereinigten Aether in einen Kolben, fügt 44 g blankes, dünn geschnittenes Natrium hinzu, kühlt auf 0° ab und giefst ein Gemisch von 100 g Brombenzol und 87 g getrocknetem Aethylbromid hinzu. Der Kolben wird mit einem aufrechten Kühler verbunden und wird stets kaltgehalten, so lange die Reaktion dauert (1—2 Stunden). Dann destillirt man den Aether aus dem Wasserbade ab und erhitzt den Kolben mit einer grofsen Flamme, die man beständig im Kreise um den Kolben bewegt (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 278). — Siedep.: 134°. Spec. Gew. = 0,8664 bei 22,5° (F., K.). Wird vom Chromsäuregemisch (FITTIG, *A.* 133, 223) oder von verdünnter Salpetersäure (FITTIG, KÖNIG) zu Benzoësäure oxydirt. Mit Essigsäure und CrO_3 entsteht daneben Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$. — Giebt mit Brom und $AlBr_3$: $C_6Br_5.C_2H_5$ (GUSTAVSON).

Phenyläthylidendichlorochromsäure $C_8H_{10}.2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH_2.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Aus Aethylbenzol und $CrO_2.Cl_2$ in Gegenwart von CS_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 246). — Hellbrauner Niederschlag. Giebt mit Wasser α-Toluylsäurealdehyd.

4. Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Trimethylbenzol** $C_6H_3(CH_3)_3$. a. Symmetrisches Trimethylbenzol, Mesitylen ($CH_3 : CH_3 : CH_3$ = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Bei der Destillation von Aceton mit Schwefelsäure. $3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O$ (KANE). — Aus Acetonphoron und conc. Schwefelsäure. $C_9H_{14}O = C_9H_{12} + H_2O$ (JACOBSEN, *B.* 10, 858). Bei der Destillation einer Lösung von Allylen $CH_3.C : CH$ in conc. Schwefelsäure mit Wasser (FITTIG, SCHROHE, *B.* 8, 17). — Entsteht, neben (viermal mehr) Pseudocumol, aus Toluol beim Behandeln mit CH_3Cl und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329). — *Darstellung.* Aus Aceton. In grofse Retorten bringt man Sand, dann 1 Vol. käufliches Aceton und giefst allmählich ein erkaltetes Gemisch von 1 Vol. conc. Schwefelsäure und ½ Vol. Wasser hinzu. Erst nach 24 Stunden wird destillirt und das Destillat, nach dem Waschen mit Natronlauge, fraktionirt, zuletzt über Natrium (FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 43). — Aus Theeröl. Siehe Pseudocumolsulfonsäure. — Siedep.: 163° (CAHOURS, *A.* 74, 107); 162,6—163,6° bei 743 mm (BRÜHL, *A.* 200, 190). Mesitylen ist durch sein Trinitroderivat charakterisirt, das aus Benzol in derben Krystallen anschiefst (Unterschied von dem in Nadeln krystallisirenden Trinitropseudocumol) (FITTIG, WACKENRODER, *A.* 151, 295). — Verdünnte Salpetersäure erzeugt Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ und Uvitinsäure $C_9H_8O_4$; mit Chromsäuregemisch wird Trimesinsäure $C_9H_6O_6$ erhalten.

Hexahydromesitylen C_9H_{18}. *Bildung.* Durch Erhitzen von Mesitylen mit $PH_3.HJ$ auf 280° (BAEYER, *A.* 155, 273). — Siedep.: 135—138°. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen entsteht aber glatt Trinitromesitylen.

b. Unsymmetrisches Trimethylbenzol (Pseudocumol) ($CH_3 : CH_3 : CH_3$ = 1 : 3 : 4). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer, neben Mesitylen (BEILSTEIN, KÖGLER, *A.* 137, 317). — *Bildung.* Aus gebromtem Xylol, Methyljodid und Natrium (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 187). Es entsteht sowohl aus gebromtem p-Xylol (FITTIG, JANNASCH, *A.* 151, 286), wie aus gebromtem m-Xylol (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 257). Aus

Dibromtoluol $C_6H_3Br_2.CH_3$, Methyljodid und Natrium (JANNASCH, *A.* 176, 286). Aus (Aceton-) Phoron $C_9H_{14}O$ und Phosphorsäureanhydrid oder mit Chlorzink (JACOBSEN, *B*, 10, 855). Aus Toluol mit Chlormethyl und Chloraluminium, (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329). — *Darstellung.* Aus Steinkohlentheer (Trennung von Mesitylen). Man stellt Pseudocumolsulfonsäure (s. diese) dar und zerlegt sie durch Destillation oder durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 173—175° (JACOBSEN, *A.* 184, 198). Mesitylensulfonsäure wird schon bei einstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 100° im Rohr zerlegt, Pseudocumolsulfonsäure aber nicht (ARMSTRONG, *B.* 11, 1697). Oder: Man stellt das Natriumsalz der rohen Cumolsulfonsäure dar, bereitet daraus mit PCl_5 ein Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$ und zerlegt dies mit conc. Ammoniak. Beim Umkrystallisiren des Amids aus Alkohol erhält man zuerst Pseudocumolsulfonsäureamid und zuletzt das in Alkohol viel löslichere Mesitylensulfamid. Das Amid wird durch Erhitzen mit conc. HCl auf 175° zerlegt (JACOBSEN). — Siedep.: 169,8° (cor.); spec. Gew. = 0,8643 bei 0°, = 0,8530 bei 20° (WARREN). Charakteristisch für Pseudocumol ist sein krystallisirtes Bromderivat $C_9H_{11}Br$, das ebenfalls krystallisirte. Nitropseudocumol $C_9H_{11}NO_2$ und das bei 185° schmelzende Trinitroderivat $C_9H_9(NO_2)_3$. — Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen zwei isomere Säuren $C_9H_{10}O_2$ Xylylsäure und Paraxylylsäure und wenig Xylidinsäure $C_9H_8O_4$.

2. **Methyläthylbenzol** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. a. m-Aethyltoluol. *Bildung.* Aus m-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium bei Gegenwart von Aether (WROBLEVSKY, *A.* 192, 198). Bei der Destillation von Abietinsäure mit Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 11, 270). — Siedep.: 158—159°. Spec. Gew. = 0,869 bei 20°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure oxydirt.

b. p-Aethyltoluol. *Bildung.* Aus p-Bromtoluol, Aethyljodid und Natrium (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 312). — Siedep.: 159°; 161—162° (JANNASCH, DIECKMANN, *B.* 7, 1514). Spec. Gew. = 0,8652 bei 21°. Bei der Oxydation entstehen p-Toluylsäure $C_8H_8O_2$ und Terephtalsäure $C_8H_6O_4$.

3. **Propylbenzol** $C_6H_5.C_3H_7$. a. Normalpropylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Brombenzol, Propylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 149, 324). Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ und Zinkäthyl (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 294). — Siedep.: 157°. Spec. Gew. = 0,881 bei 0°. Giebt mit Brom und Salpeterschwefelsäure nur flüssige Substitutionsprodukte. Chromsäure oxydirt zu Benzoësäure.

Phenylpropylidendichlorochromsäure $C_9H_{12}.2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Aus Propylbenzol und CrO_2Cl_2, in Gegenwart von CS_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 252). — Braunes Pulver. Giebt mit Wasser Hydrozimmtsäurealdehyd.

b. Isopropylbenzol, (Cumol) $C_6H_5.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ mit Kalk oder Baryt (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 88). Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Zinkmethyl (LIEBMANN, *B.* 13, 46). — Aus Benzol, Isopropyl- oder Normalpropylbromid und $AlBr_3$ entsteht stets Isopropylbromid (GUSTAVSON, *B.* 11, 1251), weil Normalpropylbromid beim Erhitzen mit $AlBr_3$ in Isopropylbromid übergeht (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2280). Aus Brombenzol, Isopropyljodid und Natrium (JACOBSEN, *B.* 8, 1260). — Siedep.: 152,5—153° (i. D.) (LIEBMANN). — Spec. Gew. = 0,87976 bei 0°, = 0,85870 bei 25°, = 0,83756 bei 50°, = 0,79324 bei 100° (PISATI, PATERNÒ, *J.* 1874, 389). — Giebt mit Brom und etwas Aluminium: C_6Br_6, Isopropylbromid und $C_6H_5Br_3$ (Siedep.: 215—220°) (GUSTAVSON). — Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Charakteristisch für Cumol sind das Baryumsalz der Cumolsulfonsäure und besonders das Strontiumsalz, welches in heifsem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Tetramethylbenzol** $C_6H_2(CH_3)_4$. a. Symmetrisches Tetramethylbenzol (Durol) s-$C_6H_2(CH_3)_4(CH_3:CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:4:5)$. *Bildung.* Aus Brompseudocumol $C_9H_{11}Br$, Methyljodid und Natrium (JANNASCH, FITTIG, *Z.* 1870, 161). Aus Dibromxylol $C_8H_8Br_2$ (aus käuflichem Xylol), Methyljodid und Natrium (JANNASCH, *B.* 7, 692). Aus Toluol mit Methylchlorid und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 331). Entsteht in kleiner Menge beim Durchleiten von Terpentinöl durch ein glühendes Rohr (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 164). — Krystalle. Schmelzp.: 79—80°. Siedep.: 189—191° (J.); 193—195°, (A., R.). Leicht löslich in Alkohol. Geht bei der Oxydation in Cumylsäure $C_{10}H_{12}O_2$ und Cumidinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ über. Dieselbe Cumylsäure entsteht bei der Destillation von pseudocumolsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat. Da nun Pseudocumolsulfonsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Kali in Pseudocumenol $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ und dann in Oxyxylylsäure $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)(OH)$ übergeht, Letztere aber beim Glühen mit Kalk in CO_2 und

Xylenol (OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4) zerfällt, so muss, da Pseudocumol (CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4) ist, das Durol nothwendig eine symmetrische Constitution haben (REUTER, *B.* 11, 31).

b. Unsymmetrisches Tetramethylbenzol (β-Durol) (CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Brommesitylen, Methyljodid und Natrium, bei Gegenwart von Benzol (JANNASCH, *B.* 8, 356). — *Darstellung.* Je 25 g Brommesitylen, 40 g CH_3J, 14 g Natrium und 25 g Benzol werden im Paraffinbade, am aufrechten Kühler und unter Quecksilberverschluss, erhitzt, zuletzt bis auf 180°. — Siedep.: 195—197° (BIELEFELDT, *A.* 198, 381). Erstarrt nicht im Kältegemisch. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen, in nahezu gleicher Menge, zwei isomere Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

Derselbe (?) Kohlenwasserstoff entsteht aus Toluol mit Chlormethyl und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 331). — Siedep.: 185—190°. Erstarrt nicht bei —18°. Giebt ein bei 199° schmelzendes Dibromderivat und mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte, ein bei 165° schmelzendes Nitroderivat.

2. **Dimethyläthylbenzol** $C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$. a. Symmetrisches Aethylxylol (CH_3 : CH_3 : C_2H_5 = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Aceton und Methyläthylketon $CH_3.CO.C_2H_5$ mit Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 7, 1432). — Aus symmetrischem Bromxylol $C_6H_2(CH_3)_2Br$, Aethylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (WROBLEVSKY, *A.* 192, 217). — Siedep.: 185° (W.). Bleibt bei —20° flüssig. Spec. Gew. = 0,861 bei 20° (W.). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Mesitylensäure und Uvitinsäure $C_9H_8O_4$.

Einen isomeren Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ erhielt HOLTMEYER (*Z.* 1867, 689) aus den Rückständen von der Mesitylendarstellung, also bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf (käufliches) Aceton. — Siedep.: 193—195°.

b. Unsymmetrisches Aethylxylol (CH_3 : CH_3 : C_2H_5 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus Bromxylol, Aethylbromid und Natrium (ERNST, FITTIG, *A.* 139, 192). — Siedep.: 183—184°; spec. Gew. = 0,8783 bei 20°.

3. **Diäthylbenzol** $pC_6H_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* p-Diäthylbenzol wird aus p-Bromäthylbenzol $pC_6H_4Br.(C_2H_5)$, Aethylbromid und Natrium erhalten (FITTIG, KOENIG, *A.* 144, 285). — Siedep.: 178—179°. Spec. Gew. = 0,8707 bei 15,5°. Giebt bei der Oxydation erst Aethylbenzoësäure $C_6H_4(C_2H_5).CO_2H$ und dann Terephtalsäure $pC_6H_4(CO_2H)_2$.

Ein bei 179—185° siedendes Diäthylbenzol entsteht beim Einleiten von Aethylen in ein Gemenge von Benzol und $AlCl_3$ (BALSOHN, *Bl.* 31, 540).

Phenyläthylidendichlorochromsäure $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$ = $C_2H_5.C_6H_4.CH_2.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylbenzol (aus Benzol, C_2H_4 und $AlCl_3$ bereitet) und CrO_2Cl_2, in Gegenwart von CS_2 (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 254). — Krystallpulver. Giebt mit Wasser den Aldehyd $C_{10}H_{12}O$.

4. **Methylpropylbenzol** $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. a. o-Methylpropylbenzol, o-Cymol. — *Darstellung.* Durch Behandeln eines Gemisches von o-Bromtoluol und (Normal-) Propylbromid, mit Natrium in ätherischer Lösung (CLAUS, HANSEN, *B.* 13, 897). — Flüssig. Siedep.: 181—182°. Giebt beim Auflösen in Schwefelsäure 2 Sulfonsäuren.

b. m-Methylpropylbenzol, m-Cymol. *Darstellung.* Durch Behandeln eines Gemisches von m-Bromtoluol und Propylbromid mit Natrium (CLAUS, STÜSSER, *B.* 13, 899). — Flüssig. Siedep.: 176—177,5°. Spec. Gew. = 0,863 bei 16°. Giebt mit Schwefelsäure 2 Sulfonsäuren.

c. m-Methylisopropylbenzol, m-Isocymol, m-$CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *Vorkommen.* Im leichten Harzöle (erhalten durch Destillation von Fichtenharz) (KELBE, *B.* 13, 1157). — *Bildung.* Aus Toluol, Isopropyljodid und Chloraluminium (ZIEGLER, KELBE, *B.* 13, 1399). — Flüssig. Siedep.: 171—175°. Wird vom Chromsäuregemisch langsam zu Isophtalsäure oxydirt. Liefert mit Schwefelsäure 2 Sulfonsäuren.

d. p-Methylpropylbenzol (Cymol) p $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$. *Vorkommen.* Im römischen Kümmelöl (aus den Samen von Cuminum Cyminum) (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 71, 101 und 345), im flüchtigen Oele aus den Samen des Wasserschierlings (Cicuta virosa) (TRAPP, *A.* 108, 386). Im Oel von Ptychotis ajowân (H. MÜLLER, *B.* 2, 130; LANDOLPH, *B.* 6, 936) und im Thymianöl (LALLEMAND, *A.* 102, 119), neben Thymol $C_{10}H_{14}O$ und Thymen $C_{10}H_{16}$. Im Eucalyptusöl (von Eucalyptus globulus) (FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1429). — *Bildung.* Beim Behandeln von Campher mit Chlorzink (GERHARDT, *A.* 48, 234), Phosphorsäureanhydrid (DUMAS; DELALANDE, *A.* 38, 342) oder mit Schwefelphosphor (POTT, *B.* 2, 121). Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Isomere des Camphers, wie Wurmsamenöl (FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1428), Wermuthöl (BEILSTEIN,

KUPFFER, *A.* 170, 282). Bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Thymol (POTT) und den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Eucalyptusöles (Siedep.: 216—218°) (FAUST, HOMEYER). Bei der Destillation von Campher mit PCl_5 (WRIGHT, *J.* 1873, 366). Aus $C_{10}H_{13}Cl$ (Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Thymol) und Natriumamalgam (CARSTANJEN, *J.* 1871, 456). — Terpene $C_{10}H_{16}$ gehen ganz allgemein in Cymol über durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen. Es gelingt dies durch Destillation von Terpentinöl u. s. w. mit Brom (OPPENHEIM, *B.* 5, 94 und 628; BARBIER, *B.* 5, 215) oder einfacher durch Erhitzen mit Jod (KEKULÉ, *B.* 6, 437). Altes Terpentinöl hält kleine Mengen Cymol (ORLOWSKY, *B.* 6, 1258), mehr Cymol entsteht beim Schütteln von Terpentinöl oder Tereben mit conc. Schwefelsäure (RICHTER, *B.* 6, 1257). Bei der Einwirkung von Brom auf Menthen $C_{10}H_{18}$ entsteht ebenfalls Cymol (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 397). — Beim Kochen von Cuminalkohol $C_{10}H_{13}(OH)$ mit Zinkstaub (KRAUT, *A.* 192, 224; JACOBSEN, *B.* 12, 434).

Cymol ist Paramethylpropylbenzol. Es entsteht aus p-Bromtoluol, normalem Propylbromid und Natrium (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 149, 334; FITTICA, *A.* 172, 320; JACOBSEN, *B.* 11, 2049). (Die synthetische Darstellung eines Isopropyltoluols gelang nicht: FITTIG, *A.* 149, 337).

Darstellung. Man mengt gleiche Gewichtstheile Campher und P_2O_5 und befördert den Eintritt der Reaktion durch Erwärmen. Man gießt das gebildete Cymol ab, kocht zweimal über wenig P_2O_5 und rektificirt über Natrium. Ausbeute: 60—80% (FITTICA, *A.* 172, 307).

Siedep.: 175° (i. D.). Spec. Gew. = 0,87226 bei 0°, = 0,85246 bei 25°, = 0,81219 bei 75°, = 0,79126 bei 100° (PATERNÒ, PISATI, *J.* 1874, 397), = 0,85965 bei 15° (KRAUT). — Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu p-Toluylsäure, Chromsäure zu Terephtalsäure. Mit NO_2 entstehen α-Nitrocymol, Oxalsäure und p-Toluylsäure (LEEDS, *B.* 14, 484). Cymol kann durch seine Absorptionsstreifen spektralanalytisch erkannt und quantitativ bestimmt werden (HARTLEY, *J.* 1879, 149). Die Methode ist besonders geeignet zum Nachweis von Cymol in Terpenen (HARTLEY, *Soc.* 37, 676). — Beim Erhitzen von 1 Thl. Cymol mit ½ Thl. Jod, im Rohr auf 250°, entstehen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (Toluol C_7H_8 bis $C_{13}H_{20}$ und höhere) (RAYMAN, PREIS, *B.* 13, 344). — Cymol wird von Brom und Aluminiumbromid bei 0° glatt in Pentabromtoluol und Isopropylbromid gespalten (GUSTAVSON, Ж. 9, 287; *B.* 10, 1101), weil das zunächst entstehende Normalpropylbromid durch $AlBr_3$ in das sekundäre Bromid übergeführt wird (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2280; s. S. 808). — Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ über (ZIEGLER, NENCKI, *B.* 5, 749). JACOBSEN (*B.* 12, 1512) erhielt aus Hundeharn Cuminursäure $C_{12}H_{14}NO_3$ und nur höchst wenig Cuminsäure.

$3C_{10}H_{14}.2AlCl_3$. Braunrothe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,139 bei 0°, = 1,127 bei 18° (GUSTAVSON, Ж. 11, 81). — $3C_{10}H_{14}.2AlBr_3$. *Darstellung.* Man leitet Bromwasserstoffgas in ein Gemenge von Bromaluminium und Cymol (GUSTAVSON). — Dunkelrothe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,493 bei 0°, = 1,477 bei 16°. Wird durch Wasser zersetzt. Brom wirkt heftig ein und erzeugt Isopropropylbromid und Pentabromtoluol.

Verbindung $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$. *Darstellung.* Durch Zusammenbringen von (Terpentinöl-) Cymol und CrO_2Cl_2, beide Körper in der 10fachen Menge CS_2 gelöst (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 258). — Dunkelbrauner, sandiger Niederschlag. Geht bei 200—210° über in $C_{10}H_{12}.2CrO_2Cl$. Giebt mit Wasser zwei Aldehyde $C_{10}H_{12}O$.

e. Isocymol (p-Methylisopropylbenzol). *Bildung.* Aus p-Bromcumol, Jodmethyl und Natrium (JACOBSEN, *B.* 12, 430). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 171—172°. Spec. Gew. = 0,8702 bei 0°.

5. **Butylbenzol** $C_6H_5.C_4H_9$. a. Normalbutylbenzol. *Bildung.* Aus Chlor- oder Brombenzyl $C_6H_5.CH_2Cl$, Normalpropylbromid und Natrium (RADZISZEWSKY, *B.* 9, 261); aus Brombenzol, Normalbutylbromid und Natrium (BALBIANO, *B.* 10, 296). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,875 bei 0°, = 0,864 bei 15°, = 0,794 bei 99,3° (B.).

b. Isobutylbenzol. *Bildung.* Aus Isobutylbromür, Brombenzol und Natrium (RIESS, *B.* 3, 779); aus Isopropyljodid, Chlorbenzyl und Natrium, bei Gegenwart von Aether (KÖHLER, ARONHEIM, *B.* 8, 509). — *Darstellung.* Aus Brombenzol, Isobutyljodür und Natrium, bei Gegenwart von Benzol (WREDEN, ZNATOWICZ, *B.* 9, 1606). — Siedep.: 167,5°, spec. Gew. = 0,89 bei 15° (RADZISZEWSKY, *B.* 9, 260). — Wird vom Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt.

c. Sekundärbutylbenzol $C_6H_5.CH(CH_3)C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenylbromäthyl $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und Zinkäthyl, in ätherischer Lösung (RADZISZEWSKY, *B.* 9, 261). — Siedep.: 170—172°, spec. Gew. = 0,8726 bei 16°.

Nach BERTHELOT (*A. Spl.* 5, 368) ist im Theeröle ein bei 180° siedendes „Cymol" $C_{10}H_{14}$ enthalten (vrgl. ROMMIER, *J.* 1873, 368).

6. **Naphtalinhexahydrür** $C_{10}H_{14}$ — s. Naphtalin.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Pentamethylbenzol** $C_6H(CH_3)_5$. *Bildung.* Aus Benzol oder Toluol, Chlormethyl und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 28, 147). — Schmelzp.: 13°; Siedep.: 215° (F., C.); 230° (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 332).

2. **Symmetrisches Diäthyltoluol** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5)_2(CH_3 : C_2H_5 : C_2H_5 = 1 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Aceton und Methyläthylketon mit Schwefelsäure (JACOBSON, *B.* 7, 1434). — Siedep.: 198—200°; spec. Gew. = 0,8790 bei 20°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Uvitinsäure.

3. **Symmetrisches Dimethylpropylbenzol** s-$C_6H_3(CH_3)_2(C_3H_7)$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von 4 Vol. Aceton und 2 Vol. Methylpropylketon mit 3 Vol. Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 8, 1259). — Siedep.: 206—210°. Beim Kochen mit verd. Salpetersäure wird Mesitylensäure erhalten.

4. **Amylbenzol** $C_6H_5.C_5H_{11}$. a. Isoamylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Brombenzol, Isoamylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Benzol (FITTIG, TOLLENS, *A.* 131, 313). — Siedep.: 193°; spec. Gew. = 0,859 bei 12°. Wird vom Chromsäuregemisch äufserst langsam zu Benzoësäure oxydirt. — Beim Erhitzen mit (1/2 Thl.) Jod, auf 250° im Rohr, entstehen Benzol und dessen Homologe (C_6H_6 bis $C_{11}H_{16}$) (RAYMAN, PREIS, *B.* 13, 346).

b. Amylbenzol $C_6H_5.CH(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Zinkäthyl, bei Gegenwart von Benzol (LIPPMANN, LUGININ, *Z.* 1867, 674). — Siedep.: 178°. Spec. Gew. = 0,8751 bei 0°.

5. **Laurol** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Aus Campher und Chlorzink, neben niederen Homologen (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 149). — Siedep.: 188°, spec. Gew. = 0,887 bei 10°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Lauroxylylsäure $C_9H_{10}O_2$. — Nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 91) ist Laurol $C_{10}H_{14}$ mit Cymol isomer und siedet bei 195°.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Hexamethylbenzol** $C_6(CH_3)_6$. *Bildung.* Aus Benzol oder Toluol, Chlormethyl und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 28, 147). — Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Chlorzink auf Holzgeist (GREENE, LEBEL, *J.* 1878, 388) oder auf Aceton (GREENE, *J.* 1878, 389). — Beim Erhitzen von Trimethylphenyliumjodür $N(C_6H_5)(CH_3)_3J$ auf 330° (HOFMANN, *B.* 5, 721); beim Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Holzgeist auf 250—300° (HOFMANN, *B.* 13, 1730). — Abgeplattete Prismen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°; Siedep.: 250° (FRIEDEL, CRAFTS); Schmelzp.: 150° (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 322); 163° (HOFMANN). — Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entweicht HBr, und es entsteht ein krystallisirter Körper $C_{12}H_{12}Br_6$ (oder $C_{12}H_{18}Br_6$?), der bei 227° schmilzt und in Alkohol fast unlöslich ist (HOFMANN). — Löst sich nicht in Schwefelsäure, da es keine Sulfosäure zu bilden im Stande ist. (Trennung des Hexamethylbenzols von Pentamethylbenzol (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 28, 529).

2. **Symmetrisches Triäthylbenzol** s-$C_6H_3(C_2H_5)_3$. $(C_2H_5 : C_2H_5 : C_2H_5 = 1 : 3 : 5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Aceton und Methyläthylketon (JACOBSEN, *B.* 7, 1435). Bei der Einwirkung von Aethylen auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 31, 540; 34, 635). — Siedep.: 217—220° (J.); 214—218° (F., B.). Wird vom Chromsäuregemisch zu Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ oxydirt; anfangs entsteht eine kleine Menge einer Säure $C_{10}H_8O_6$.

3. **Methylamylbenzol** (Amyltoluol) $C_6H_4(CH_3)(C_5H_{11})$. a. o-Isoamyltoluol (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf eine Mischung von Toluol und Isoamylchlorid (PABST, *B.* 9, 503). — Siedep.: 203—205°. Spec. Gew. = 0,8945 bei 0°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure keine Terephtalsäure.

b. p-Isoamyltoluol. *Bildung.* Aus p-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 162). — Siedep.: 213°. Spec. Gew. = 0,8643 bei 9°. — Chromsäure oxydirt zu Terephtalsäure.

4. **Dipropylbenzol** p-$C_6H_4(C_3H_7)_2$. a. p-Dinormalpropylbenzol. *Bildung.* Aus p-Dibrombenzol, Normalpropylbromid und Natrium (H. KÖRNER, *B.* 11, 1863). — Siedep.: 220—222°. Wird von verd. Salpetersäure zu p-Propylbenzoësäure oxydirt.

b. p-Normalpropylisopropylbenzol $(CH_3.CH_2.CH_2).C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus p-Cymylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ und Zinkäthyl (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 1746). — Siedep.: 211—213° (cor.) bei 754 mm. Spec. Gew. = 0,8713 bei 0°. Verdünnte Sal-

petersäure oxydirt zu Propylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_2$ und Homoterephtalsäure $C_9H_8O_4$.

5. **Isohexylbenzol** (Caprylbenzol) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$, Isoamylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (ARONHEIM, *A.* 171, 223). — Siedep.: 214—215°.

6. **α-Paracoten.** *Vorkommen.* In kleiner Menge in der Para-Cotorinde. Wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen (JOBST, HESSE, *A.* 199, 77). — Flüssig. Siedep.: 160°. Spec. Gew. = 0,8727 bei 15°. Dampfdichte = 5,17 (ber. 5,28). Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +9,34°$. Absorbirt kein Sauerstoffgas. (Ist unreines Terpen $C_{10}H_{16}$?)

7. **Kohlenwasserstoff aus Campher.** *Bildung.* Bei 12—18stündigem Erhitzen von Fluorboräthylen $C_2H_3BoFl_2$ mit (1 Mol.) Campher auf 200—220° (LANDOLPH, *Bl.* 32, 301). — Flüssig. Siedep.: 185—190°.

8. Ein **Kohlenwasserstoff** $C_{12}H_{18}$ soll beim Schütteln der unter 70° siedenden Antheile des Steinkohlenbenzols mit (10 Vol.) Schwefelsäure entstehen (WILLIAMS, *Z.* 1866, 223). — Flüssig. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 0,8731 bei 13°. Oxydirt sich an der Luft (?). Lässt sich nitriren.

8. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{20}$.

1. **Dimethylisoamylbenzol** (Isoamylxylol) $C_6H_3(CH_3)_2(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Bromxylol, Isoamylbromid, Natrium und Aether (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 168). — Siedep.: 232—233°. Spec. Gew. = 0,8951 bei 9°.

2. **Symmetrisches Methyldipropylbenzol** s $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Aceton und Methylnormalpropylketon (JACOBSEN, *B.* 8, 1259). — Siedep.: 243—248°. Giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Uvitinsäure.

3. **Kohlenwasserstoff** $C_{13}H_{20}$ gebildet durch Glühen von (1 Thl.) Ammoniakgummiharz mit (10 Thln.) Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 12, 1663). — Siedep.: 235°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Harze und daneben wenig Benzoësäure und Essigsäure.

9. Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Lactucerin $C_{14}H_{24}O$ mit P_2S_5 (FRANCHIMONT, *B.* 12, 11). — Flüssig. Siedep.: 247—252°.

10. Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{26}$.

Diisoamylbenzol $C_6H_4(C_5H_{11})_2$. *Bildung.* Aus Benzol, Isoamylchlorid und Chloraluminium (AUSTIN, *Bl.* 31, 12). — Wird bei — 20° nicht fest. Siedep.: 265°. Spec. Gew = 0,8868 bei 0°.

11. Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{30}$.

Hexaäthylbenzol $C_6(C_2H_5)_6$. *Bildung.* Beim Einleiten von $C_2H_5.Cl$ in mit Chloraluminium versetztes Benzol (ALBRIGHT, MORGAN, WOOLWORTH, *Bl.* 31, 464). — Schmelzp.: 123°: Siedep.: 286°.

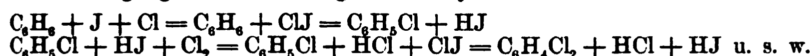
II. Fluorderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Fluorbenzol C_6H_5Fl. *Bildung.* Beim Glühen von fluorbenzoesaurem Calcium mit (4,3 Thle.) Kalkhydrat (SCHMITT, GEHREN, *J. pr.* [2] 1, 394). — Schuppen. Schmelzp.: 40°; Siedep.: 180—183°. Dampfdichte = 3,476 (beob.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

III. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Das Benzol verbindet sich direkt mit Chlor zu $C_6H_6.Cl_6$. Eine regelmäßige Substitution im Benzol gelingt nicht mit Chlor allein. Fügt man aber zum Benzol wenig

Jod, so erfolgt eine glatte und stufenweise Substitution (H. Müller, *J.* 1862, 415) in Folge steter Zerlegung und Neubildung von Chlorjod:



$$C_6H_6 + J + Cl = C_6H_6 + ClJ = C_6H_5Cl + HJ$$
$$C_6H_5Cl + HJ + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl + ClJ = C_6H_4Cl_2 + HCl + HJ \text{ u. s. w.}$$

Die letzten Atome Wasserstoff im Benzol werden am besten durch Pentachlorantimon, oder durch Chloriren in Gegenwart von etwas $SbCl_5$ (resp. $SbCl_3$) ersetzt (Müller). Beim Chloriren in Gegenwart von Jod wird stets etwas Jodbenzol erhalten. Leichter und reiner werden die Chlorderivate des Benzols erhalten, wenn man die Chlorirung bei Gegenwart von 1% Molybdänpentachlorid vornimmt (Aronheim, *B.* 8, 1400). Die Homologen des Benzols verhalten sich gegen Chlor auf eine ganz eigenthümliche Weise. Lässt man Chlor bei Siedehitze einwirken, so substituirt es ausschliefslich den Wasserstoff in der Seitenkette. Wirkt das Chlor in der Kälte ein, so geht es in den Kern. Erhitzt sich aber das Gemenge während des Chlorirens, so geht natürlich das Chlor auch in die Seitenkette. Bei Gegenwart von Jod oder $SbCl_5$ tritt das Chlor, selbst bei Siedehitze, nur in den Kern ein (Beilstein, Geitner, *A.* 139, 331). In der Hitze: $C_6H_5.CH_3 + Cl_2 = C_6H_5.CH_2Cl + HCl$ u. s. w. In der Kälte (oder bei Gegenwart von Jod): $C_6H_5.CH_3 + Cl_2 = C_6H_4Cl.CH_3 + HCl$ u. s. w. Der Eintritt des Chlors in den Kern erfolgt meist an der p-Stelle und daneben an der o-Stelle. Das Chlor im Kern ist äufserst fest gebunden und geht nur bei sehr hohen Temperaturen in doppelte Umsetzungen ein. Blofs Natrium ist im Stande, das Chlor direkt heraus zu nehmen. Dagegen gelingt es leicht bei Chlorderivaten mit Chlor in der Seitenkette das Chlor durch die verschiedensten Körper zu ersetzen. Die Umsetzungen erfolgen genau so wie bei den Alkylchloriden der Fettreihe. — Die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Chlor im Kern verhalten sich gegen rauchende Salpetersäure oder Schwefelsäure ähnlich wie das Benzol.

1. Derivate des Benzols.

Additionsprodukte. 1. **Benzolhexachlorid** $C_6H_6.Cl_6$. *Bildung.* Aus Benzol und Chlor im Sonnenlicht (Mitscherlich, *P.* 35, 370). Beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol (Lesimple, *A.* 137, 123; Heys, *Z.* 1871, 293). — *Darstellung.* Man leitet im Sonnenlicht Chlor auf die Oberfläche von in grofsen Kolben befindlichem Benzol (Leeds, Everhart, *Am. Chem.* 2, 205).

Monokline Krystalle. Schmelzp.: 157° (Heys). Siedet bei 288°, dabei in Salzsäure und Trichlorbenzol zerfallend. Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung glatt gespalten in HCl und unsymmetrisches Trichlorbenzol. $C_6H_6Cl_6 = C_6H_3Cl_3 + 3HCl$. — Rauchende Salpetersäure ist ohne Wirkung. — Zink entzieht der alkoholischen Lösung von Benzolhexachlorid das Chlor und bildet Benzol (Zinin, *Z.* 1871, 284). Wasser wirkt bei 200° wenig ein; mit Ag_2O entsteht bei 200° etwas schwarzer Theer (Leeds, Everhart). Bei 80 stündigem Erhitzen einer essigsauren Lösung von Benzolhexachlorid mit 6 Mol. Silberacetat auf 160° entstehen mehrere ölige Verbindungen, welche man — nach dem Neutralisiren der Essigsäure mit Soda — durch Aether ausziehen kann. Erwärmt man das hierbei erhaltene Oel mit verd. H_2SO_4, so scheiden sich kleine Krystalle $C_6H_6.Cl_6 + C_6H_6Cl_3(C_2H_3O_2)_3$ aus, löslich in Wasser, Alkohol, Aether (Rosenstiel, *J.* 1862, 482).

2. **Chlorbenzolhexachlorid** $C_6H_5Cl_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid $(C_6H_5)SO_2$ im Sonnenlichte (Otto, *A.* 141, 101). — Kleine, quadratische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 255—257°. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in heifsem Alkohol.

3. **Dichlorbenzolhexachlorid** $C_6H_4Cl_2.Cl_6$. *Bildung.* Aus Chlorbenzol und Chlor im Sonnenlichte (Jungfleisch, *Z.* 1868, 486). — Schiefe, rhomboïdale Prismen (aus Chloroform). Schmilzt nicht bei 250°. Zerfälllt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Salzsäure und Pentachlorbenzol. $C_6H_4Cl_8 = 3HCl + C_6HCl_5$.

Substitutionsprodukte (Jungfleisch, *A. ch.* [4] 15, 186).

1. **Chlorbenzol** C_6H_5Cl. *Bildung.* Aus Phenol $C_6H_5.OH$ und PCl_5 (Gerhardt, Laurent, *A.* 75, 79). Aus Benzol und SO_2Cl_2 bei 150° im Rohre (Dubois, *Z.* 1866, 705). $C_6H_6 + SO_2.Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2 + HCl$. — *Darstellung.* Man leitet in mit Jod (oder $MoCl_5$) versetztes Benzol etwas weniger als 2 At. Chlor ein, wäscht mit Natronlauge und destillirt. Durch Aussetzen an die Sonne werden beigemengte Jodverbindungen entfernt.

Siedep.: 132°: spec. Gew. 1,12837 bei 0°, = 1,11807 bei 9,8°, = 1,10577 bei 21°, = 1,04428 bei 77,3° (Adrieenz, *B.* 6, 443). Erstarrt bei —55° und schmilzt bei —40°. Beim Lösen in rauchender Salpetersäure bildet sich ein Gemenge von flüssigem Ortho- und festem Parachlornitrobenzol $C_6H_4Cl(NO_2)$. — Chlorbenzol, dampfförmig durch ein rothglühendes Eisenrohr geleitet, zerfällt in Diphenyl $(C_6H_5)_2$, gechlortes Di-

phenyl $C_{12}H_9Cl$ und $C_{12}H_8Cl_2$ und in Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$ (KRAMERS, *A.* 189, 135). — Bei der Einwirkung von Chlor auf Chlorbenzol im Sonnenlicht entstehen $C_6H_5Cl.Cl_4$, $C_6H_4Cl_6$ u. a. (JUNGFLEISCH). — Chlorbenzol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn als Chlorphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}ClNSO_3$ über. — Chlorbenzol ist viel weniger giftig als Nitrobenzol.

2. **Dichlorbenzole** $C_6H_4Cl_2$. a. o-Dichlorbenzol. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Chloriren von Benzol (BEILSTEIN, KURBATOW (*A.* 176, 42; 182, 94). Leichter erhält man den Körper aus o-Chlorphenol und PCl_5 (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 40). — Da o-$C_6H_4Cl_2$ (durch Chloriren von Benzol gewonnen) flüssig ist, kann man es durch Absaugen vom festen p$C_6H_4Cl_2$ trennen. Es enthält dann noch von Letzterem gelöst. Man erhitzt es 2 Tage lang mit käuflicher rauchender Schwefelsäure auf 210°, wodurch p$C_6H_4Cl_2$ ungelöst bleibt. Die schwefelsaure Lösung neutralisirt man mit Baryt und destillirt die freie o-Dichlorbenzolsulfonsäure (B., K.). — Siedep.: 179° (i. D.); spec. Gew. = 1,3278 bei 0°. Erstarrt nicht bei —14°. Giebt beim Nitriren bei 43° schmelzendes $C_6H_3Cl_2(NO_2)$.

b. m-Dichlorbenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von zweifach-gechlortem Anilin $C_6H_3Cl_2.NH_2$ mit Salpetrigäther (KÖRNER; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 97); aus m-Dinitrobenzol, wenn Chlor an die Stelle der Nitrogruppen tritt (KÖRNER, *J.* 1875, 317). Zu diesem Zweck führt man das m-Dinitrobenzol durch Reduktion in m-Nitroanilin m-$C_6H_4(NO_2)NH_2$ über, stellt aus Letzterem ein Diazoderivat dar und zerlegt das Platinchloriddoppelsalz desselben durch Glühen mit Soda. Man erhält m-Chlornitrobenzol, das man in m-Chloranilin m-$C_6H_4Cl.NH_2$ überführt, in welchem dann wieder durch das Diazodoppelsalz die NH_2-Gruppe gegen Chlor ausgewechselt wird. — Siedep.: 172° (i. D.) bei 767 mm (B., K.). Spec. Gew. = 1,307 bei 0°. Giebt beim Nitriren bei 33° schmelzendes m-Dichlornitrobenzol.

c. p-Dichlorbenzol. *Bildung.* Ist neben, wenig o-Dichlorbenzol, das Hauptprodukt der Einwirkung von (2 Mol.) Chlor auf Benzol, bei Gegenwart von Jod (H. MÜLLER, *J.* 1864, 524). Es entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von PCl_5 auf p-Phenolsulfonsäure p-$C_6H_4(OH)(SO_3H)$ (KEKULÉ, *B.* 6, 944) oder auf p-Chlorphenol p-$C_6H_4Cl(OH)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 32). — Monokline Blätter (aus Alkohol). Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 172° (KÖRNER, *J.* 1875, 318) giebt die Temperaturen 56,4°, resp. 173,2° bei 757,6 mm). Spec. Gew. = 1,4581 bei 20,5°, = 1,2410 bei 63°, = 1,2062 bei 93°, = 1,1366 bei 161° (JUNGFLEISCH). In jedem Verhältniss löslich in heifsem absoluten Alkohol. Leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2 u. s. w. Beim Lösen in rauchender Salpetersäure entsteht bei 54,5° schmelzendes p-Dichlornitrobenzol.

3. **Trichlorbenzole** $C_6H_3Cl_3$. a. Gewöhnliches, unsymmetrisches (Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Chloriren von Benzol in Gegenwart von Jod (JUNGFLEISCH); beim Zerlegen von Benzolhexachlorid mit alkoholischem Kali. — Aus Dichlorphenol und PCl_5; aus p-m-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4) oder p-o-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4) beim Ersetzen der Amidogruppe durch Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 229). — Schmelzp.: 16°; Siedep.: 213° (i. D.). — Spec. Gew. = 1,5740 bei 10° (im festen Zustande); = 1,4658 bei 10° (flüssig); = 1,4460 bei 26°; = 1,4111 bei 56°; = 1,2427 bei 196° (JUNGFLEISCH). Giebt beim Nitriren Trichlornitrobenzol (Schmelzp.: 58°).

b. Symmetrisches (Cl : Cl : Cl = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus Trichloranilin $C_6H_2Cl_3.NH_2$ und Salpetrigäther (KÖRNER). Aus Chlorbenzoltetrachlorid $C_6H_5Cl.Cl_4$ (?) und alkoholischem Kali (JUNGFLEISCH). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 63,4° (K); Siedep.: 208,5° (i. D.) bei 763,8 mm (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 232). Beim Nitriren entsteht bei 68° schmelzendes Trichlornitrobenzol.

c. Benachbartes. (Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Aus dem benachbarten Trichloranilin (NH_2:Cl:Cl:Cl = 1:2:3:4) und Salpetrigäther (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192 234). — Krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, in grofsen Tafeln Schmelzp.: 53—54°. Siedep.: 218—219°. Giebt beim Nitriren benachbartes Trichlornitrobenzol (Cl : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4).

4. **Tetrachlorbenzole** $C_6H_2Cl_4$. Gewöhnliches, symmetrisches (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Chloriren von Benzol (JUNGFLEISCH); aus Trichlornitrobenzol (Cl:Cl:Cl:NO_2 = 1:3:4:6) beim Ersetzen der Nitrogruppe durch Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 236). Entsteht auch in kleiner Menge bei der Einwirkung von Chlor in der Siedehitze auf Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 247).

Monokline Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 137—138°. Siedep.: 243—246° (i. D.) (B., K.). Spec. Gew. = 1,7344 bei 10°; = 1,4339 bei 149°; = 1,3958 bei 179°; = 1,3281 bei 230° (JUNGFLEISCH). Unlöslich in kaltem Weingeist, wenig löslich in sieden-

dem. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Benzol, Aether, CS_2. Beim Nitriren entsteht bei 98° schmelzendes Tetrachlornitrobenzol.

b. Unsymmetrisches (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 3 4 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von Chlor auf Sulfobenzid (OTTO, A. 141, 105) oder auf Chlorbenzol (JUNGFLEISCH) mit alkoholischem Kali. Rein erhält man es aus gewöhnlichem Trichloranilin durch Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW A. 192, 237). — Nadeln. Schmelzp.: 50—51°; Siedep.: 246°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Giebt ein bei 21—22° schmelzendes Nitroderivat.

c. Benachbartes. (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Aus dem benachbarten Trichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4) durch Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, A. 192, 238). — Nadeln. Schmelzp.: 45—46°. Siedep.: 254° (i. D.). Giebt beim Nitriren ein bei 64,5° schmelzendes Tetrachlornitrobenzol.

5. **Pentachlorbenzol** C_6HCl_5. *Bildung.* Beim Chloriren von Benzol (JUNGFLEISCH); bei der Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid (OTTO, OSTROP, A. 141, 93; 154, 182) oder auf Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, A. 152, 247). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—86°; Siedep.: 275—277° (LADENBURG, A. 172, 344). Spec. Gew. = 1,8422 bei 10°, = 1,8342 bei 16,5°, = 1,6091 bei 84°, = 1,5732 bei 114°, = 1,3824 bei 261° (JUNGFLEISCH). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, reichlich löslich in kochendem, oder in Aether, C_6H_6, CS_2. Wird von rauchender Salpetersäure in der Wärme nitrirt.

6. **Perchlorbenzol** (JULIN's Chlorkohlenstoff) C_6Cl_6. *Bildung.* Beim Durchleiten von Chloroform $CHCl_3$ oder Doppeltchlorkohlenstoff C_2Cl_4 durch glühende Röhren (REGNAULT, A. 30, 350; BASSET, Z. 1867, 732). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Chloranil $C_6Cl_4O_2$ oder auf Perchlorphenol $C_6Cl_5.OH$. — Bei 100-stündigem Erhitzen von Acetylenchlorid auf 360°. $3C_2H_2Cl_4 = C_6Cl_6 + 6HCl$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, A. *Spl.* 7, 256). — Beim völligen Chloriren des Benzols in Gegenwart von Antimonchlorid (H. MÜLLER, J. 1864, 523); ebenso aus Toluol und Xylol (BEILSTEIN, KUHLBERG, A. 150, 309). Perchlorbenzol tritt ganz constant als schliefsliches Zersetzungsproduct aromatischer Kohlenwasserstoffe auf, beim Chloriren mit überschüssigem Chlorjod bei 200°. RUOFF (B. 9, 1483) erhielt so C_6Cl_6 aus Diphenylmethan $CH_2(C_6H_5)_2$, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenyl, Terpentinöl, aber auch aus Anilin, Phenol, Thymol, Campher.

Krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in langen, dünnen Prismen. Schmelzp.: 226°; Siedep.: 326°. Spec. Gew. = 1,569 bei 236°, = 1,5191 bei 266°, = 1,4624 bei 306° (JUNGFLEISCH). Unlöslich in kaltem Weingeist, sehr schwer in siedendem, leichter in Benzol, namentlich in kochendem. Schwer löslich in Aether. 20ccm einer bei 16,5° gesättigten Lösung in CS_2 halten 0,4045 g C_6Cl_6 (BEILSTEIN, KUHLBERG).

2. Derivate des Toluols C_7H_8.

Additiosprodukt. **Dichlortoluolhexachlorid** $C_7H_8Cl_6 = Cl_4.C_6H_3Cl_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Toluol mit überschüssigem Chlor und Stehenlassen (PIEPER, A. 142, 304). — Grofse Prismen (aus CS_2). Schwer löslich in kaltem Weingeist, etwas leichter in heifsem, noch leichter in Aether und sehr leicht in warmem Schwefelkohlenstoff. Schmelzp.: 150°. Wird von Wasser bei 200° nur unvollkommen zersetzt. Mit alkoholischem Natron auf 110° erhitzt, entstehen: Tetrachlortoluol $C_6HCl_4.CH_3$ (bei 280—290° siedende Flüssigkeit) und eine bei 203° schmelzende Dichlorbenzoësäure $C_7H_4Cl_2O_2$.

Substitutionsprodukte.

1. **Monochlortoluol** $C_7H_7Cl = C_6H_4Cl.CH_3$. a. o-Chlortoluol *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (HÜBNER, MAJERT, B. 6, 790). Aus o-Toluidin durch Vertreten von NH_2 durch Cl (BEILSTEIN, KUHLBERG, A. 156, 79). — Siedep.: 157°. Wird vom Chromsäuregemisch völlig verbrannt, ohne eine Säure zu bilden.

b. m-Chlortoluol. *Bildung.* Aus m-Toluidin, durch Austauschen von NH_2 gegen Cl; aus gechlortem p-Toluidin (CH_3 : Cl : NH_2 = 1 : 3 : 4) durch Austausch von NH_2 gegen H (WROBLEVSKY, A. 168, 199). — Siedep.: 156°. Chromsäure oxydirt zu m-Chlorbenzoësäure.

c. p-Chlortoluol. *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (BEILSTEIN, GEITNER, A. 139, 334) oder besser von $MoCl_5$ (ARONHEIM, DIETRICH, B. 8, 1402). — Dem auf die angeführte Weise dargestellten p-Chlortoluol hängen Spuren von Beimengungen (wahrscheinlich o-Chlortoluol) an, welche das Krystallisiren desselben verhindern. Bereitet man es aber aus krystallisirtem p-Toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor, so erstarrt es bei 0° blättrig, schmilzt dann bei + 6,5° und siedet bei 160,5° (HÜBNER, MAJERT., B. 6, 794). Spec. Gew. = 1,0735 bei 27,2° (A., D.). Wird vom Chromsäuregemisch zu p-Chlorbenzoësäure oxydirt.

d. Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$. *Bildung*. Beim Einleiten von Chlor in siedendes Tolu (CANNIZZARO, *A. ch.* [3] 45, 768: BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 337). — Siedep.: 17 Spec. Gew. = 1,107 bei 14° (LIMPRICHT). Unterscheidet sich von seinen Isomeren dur die grofse Leichtigkeit, mit der es doppelte Zersetzungen eingeht. Sehr lebhaft wirkt z. B. ei alkoholische Lösung von KHS ein. Bei der Oxydation wird nur Benzoësäure gebild $C_6H_5.CH_2Cl + O_2 = C_6H_5.CO_2H + HCl$. Zerfällt bei längerem Kochen mit 30 Thl Wasser fast glatt in HCl und Benzylalkohol (NIEDERIST, *A.* 196, 353). Beim Erhitz mit Wasser auf 200° und darauf folgende Destillation entstehen Anthracen $C_{14}H$ (LIMPRICHT, *A.* 139, 307), Benzyltoluol $C_{14}H_{14}$ (DORP, *B.* 5, 1070) u. a. Körper. A thracen und Benzyltoluol sind in dem Rohprodukt der Reaktion nicht enthalten. Sie en stehen erst bei der Destillation eines zunächst gebildeten Chlorides $C_{14}H_{13}Cl.(2C_7H_7Cl = C_{14}H_{13}Cl + HCl)$. Dieses Chlorid zerfällt beim Destilliren in Chlorbenzyl, Benzyltoluo HCl und einen Rückstand, der sich bei weiterem Erhitzen in Toluol und Anthrace spaltet. Aufserdem entstehen in kleiner Menge Bittermandelöl C_7H_6O, Anthrachino $C_{14}H_8O_2$ und ein Kohlenwasserstoff (ZINCKE, *B.* 7, 276). (Die Chlortoluole $C_6H_4Cl.CH$ werden von Wasser bei 190° nicht angegriffen). Chloraluminium wirkt heftig auf Benzyl chlorid ein und erzeugt Toluol und Anthracen. Beim Erhitzen von Essigäther mit Benzyl chlorid entstehen Essigsäureanhydrid und Stilben $C_{14}H_{12}$ (?). Phenylacetat, Benzylchlori und etwas Aluminiumchlorid liefern Essigsäureanhydrid, Toluol, Anthracen und ei bei 310—320° siedendes Oel $C_{25}H_{24}O_3$, wahrscheinlich ein Gemenge von Benzylphenol acetat $C_2H_3O_2.C_{13}H_{11}$ und einem indifferenten Körper $C_{10}H_{10}O$ (Schmelzp. 39°; Siedep. 290—300°) (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* 37, 722). Jodwasserstoffsäure reducirt bei 140 das Chlorbenzyl (aber nicht Chlortoluole) zu Toluol. — Beim Erhitzen von Chlorbenzy mit Kohlenwasserstoffen und Zinkstaub wird die Benzylgruppe in den Kohlenwasser stoff eingeführt. Mit Benzol erhält man auf diese Weise Benzylbenzol. $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + HCl$ (ZINCKE). — Mit Natrium liefert Benzylchlorid Dibenzy $(C_7H_7)_2$. — Beim Kochen von Chlorbenzyl mit einer wässrigen Lösung von Bleinitra wird Bittermandelöl gebildet (LAUTH, GRIMAUX, *A.* 143, 80). — Beim Kochen vo Chlorbenzyl mit Kalisalzen in alkoholischer Lösung oder mit Silbersalzen entstehen zu sammengesetzte Aether des Benzylalkohols. Mit Kaliumnitrat und wenig Wasser ent stehen aber bei 150° Bittermandelöl, Benzoësäure, Anthracen u. a. flüssige Körper (BRUNNER *B.* 9, 1745). — Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrobenzylchlorid.

Chlorbenzylidenchlorobromsäure $C_6H_5.CH_2Cl.CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CHCl.O.CrCl_2.OH$ — *Darstellung*. Durch Eintröpfeln einer Lösung von CrO_2Cl_2 (in 1 Thl. CS_2) in ein Gemisc gleicher Theile Benzylchlorid und CS_2 (ETARD. *A. ch.* [5] 22, 236). — Brauner Niederschlag Entwickelt mit Wasser Bittermandelöl. — Zerfällt bei 170—180° in HCl und Chlor benzylidenchromchlorid $C_7H_6Cl.CrO_2Cl = C_6H_5.CHCl.O.CrOCl$.

2. **Dichlortoluole** $C_7H_6Cl_2 = C_6H_3Cl_2.CH_3$. a. o-Dichlortoluol (unsymmetrisches $(CH_3 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4)$. *Bildung*. Entsteht, neben unsymmetrischem m-Dichlortoluol, bein Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 341) oder besser vo $MoCl_5$ (SCHULTZ, *A.* 187, 263, vrgl. ARONHEIM, DIETRICH, *B.* 8, 1401). — Siedep.: 196 Spec. Gew. = 1,234 bei 21° (BEILSLEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 313), 1,259 bei 18,4° = 1,2518 bei 16° (A., D.). Wird von Chromsäuregemisch zu unsymmetrischer o-Dichlor benzoësäure oxydirt.

b. Unsymmetrisches m-Dichlortoluol $(CH_3 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4)$. *Bildung*. Bein Chloriren von Toluol in Gegenwart von $MoCl_5$ (SCHULTZ).

c. Benachbartes m-Dichlortoluol (?) $(CH_3 : Cl : Cl = 1 : 2 : 6)$. *Bildung*. Bei Chloriren von Toluol in Gegenwart von $MoCl_5$ (SCHULTZ).

Theoretisch möglich sind 6 isomere Dichlortoluole. Dass das rohe, zweifachgechlor Toluol ein Gemenge ist, trotz seines constanten Siedepunktes 196°, haben ARONHEIM un DIETRICH dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass sie dasselbe durch Chloriren in Dichlo benzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ überführten und diese durch Erhitzen mit Wasser auf 20 zerlegten. Sie erhielten zwei und SCHULTZ drei isomere Dichlorbenzoësäuren. Aus d Constitution dieser Säuren ergiebt sich die Constitution der Dichlortoluole, vorausgesetz dass beim Erhitzen mit Wasser keine molekulare Umlagerung stattgefunden hat, w bei der hohen Temperatur (200°) immerhin möglich ist. — Das Hauptprodukt der Ei wirkung von 1 Mol. Chlor auf Toluol ist ganz vorwiegend p-Chlortoluol, aus welche durch weiteres Chloriren nur zwei isomere Dichlortoluole entstehen können, nämlic $o-CH_3.C_6H_3Cl_2$ $(CH_3 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4)$ und $m-CH_3.C_6H_3Cl_2 (CH_3 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4)$. Da SCHULTZ drei isomere Dichlortoluole beobachten konnte, erklärt sich daraus, dass nicht von reinem p-Chlortoluol ausgegangen ist, sondern das rohe p-Chlortoluol gleic weiter chlorirte. Im rohen $p-C_6H_4Cl.CH_3$ ist aber o-Chlortoluol vorhanden und dies kann dann in m-Dichlortoluol, sowie in das benachbarte $m-CH_3.C_6H_3Cl_2$ $(CH_3 : Cl : Cl =$

2 : 6) übergehen, oder was weniger wahrscheinlich erscheint, in (v-)-o-$C_6H_3(CH_3)Cl_2$ H_3 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3).

1. Chlorbenzylchlorid p-$C_6H_4Cl.CH_2Cl$. *Bildung*. Drei Isomere sind möglich. nauer untersucht ist nur das **Para**derivat (NEUHOF, *A.* 146, 320). Es entsteht durch loriren von Chlorbenzyl bei Gegenwart von Jod oder bequemer durch Chloriren von Chlortoluol bei Siedehitze. — Schmelzp.: 29° (JACKSON, FIELD *B.* 11, 904). Siedep.: 3—214°. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Leicht löslich in warmem Alkohol, niger in kaltem, sehr leicht in Aether und CS_2. Liefert beim Kochen mit Wasser Chlorbenzylalkohol und HCl (J., F.). — Ein Chloratom geht leicht doppelte Zertzungen ein. Bei der Oxydation entsteht p-Chlorbenzoësäure, beim Kochen mit einer einitratlösung p-Chlorbenzoëaldehyd (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 320; 147, 352).

e. Benzylidenchlorid (Chlorobenzol, Benzalchlorid, Bittermandelölchlorid) $H_5.CHCl_2$. *Bildung*. Aus Bittermandelöl $C_6H_5.CHO$ und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 39). eim Chloriren von Toluol bei Siedehitze (BEILSTEIN, *A.* 116, 336; BEILSTEIN, KUHLERG, *A.* 146, 322; vrgl. LIMPRICHT, *A.* 139, 318). Aus Bittermandelöl und Succinyllorid. $C_7H_6O + C_4H_4O_2.Cl_2 = C_7H_6Cl_2 + C_4H_4O_2.O$ (REMBOLD, *A.* 138, 189); aus Bittermandelöl und $CO.Cl_2$ (KEMPF, *Z.* 1871, 79). — Siedep.: 206°. Spec. Gew. = 1,2557 bei l° (LIMPRICHT), = 1,245 bei 16° (CAHOURS). Siedep.: 212—214° (i. D.); spec. Gew. = 295 bei 16° (HÜBNER, BENTE, *B.* 6, 804). Tauscht leicht beide Chloratome aus. Beim rhitzen mit Wasser auf 140—160° entsteht Bittermandelöl. Noch leichter erfolgt diese mwandlung, wenn man Benzylidenchlorid mit 2 Mol. Vitriolöl auf 50° erwärmt und ach beendeter HCl-Entwicklung mit Wasser destillirt (OPPENHEIM, *B.* 2, 213). — Bei er Einwirkung von Kali- oder Silbersalzen entstehen Derivate des Bittermandelöls. Oxalures Silber wirkt bei vorsichtigem Erwärmen, unter einer Schicht Steinöl, nach der leichung: $C_6H_5.CHCl_2 + Ag_2.C_2O_4 = C_6H_5.CHO + 2AgCl + CO + CO_2$ (GOLOWKINSKY, . 111, 252). — Natrium erzeugt Stilben $C_{14}H_{12}$ (LIMPRICHT). — Ammoniak bildet ydrobenzamid $(C_7H_6)_3N_2$. — Triäthylphosphin wirkt, in Gegenwart von Alkohol, bei 20—130° nach der Gleichung: $3P(C_2H_5)_3 + C_7H_6Cl_2 + H_2O = (C_6H_5.CH_2)(C_2H_5)_3PCl + (C_2H_5)_3P.HCl + (C_2H_5)_3PO$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 323). — Beim Erhitzen mit PH_4J wird ribenzylphosphin gebildet. — Beim Chloriren oder Nitriren entstehen Paraderivate HÜBNER, BENTE). — Verhalten gegen NH_3, Anilin, Toluidin u. s. w.: BÖTTINGER, . 11, 840.

3. **Trichlortoluol** $C_7H_5Cl_3$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 317). a. Trichlortoluol $H_2Cl_3.CH_3 = (CH_3 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6)$ (?). *Bildung*. Beim Chloriren von Toluol in egenwart von Jod (LIMPRICHT, *A.* 139, 326) oder $MoCl_5$ (ARONHEIM, DIETRICH). — ange Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°, Siedep.: 237° (LIMPRICHT, *A.* 139, 326). hromsäurelösung oxydirt zu Trichlorbenzoësäure (JANNASCH, *A.* 142, 301).

b. Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$. *Bildung*. Beim Chloriren von Chlorbenzyl i Gegenwart von Jod (B., K.). — Siedep.: 241°.

c. o-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$. *Bildung*. Aus Salicylaldehyd $C_6H_4(OH).CHO$ und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 135). — Siedep.: 227—230°; spec. Gew. = ,413 bei 9°.

d. p-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$. *Bildung*. Durch Chloriren von enzylidenchlorid in Gegenwart von Jod (B., K.). — Siedep.: 234°. Zerfällt mit Wasser ei 170° in Salzsäure und p-Chlorbenzoëaldehyd. HÜBNER und BENTE (*B.* 6, 804) erielten, durch Chloriren von $C_6H_5.CHCl_2$, ein bei 255—260° (i. D.) siedendes Chlorbenzylidenlorid, das bei der Oxydation unreine p-Chlorbenzoësäure lieferte.

e. Benzotrichlorid (Toluoltrichlorid) $C_6H_5.CCl_3$. *Bildung*. Aus Chlorbenzoyl nd PCl_5 (SCHISCHKOW, RÖSING, *J.* 1858, 279; LIMPRICHT); beim völligen Chloriren von oluol in der Hitze (LIMPRICHT, *A.* 135, 80; 139, 323). — Siedep.: 213—214° (B., K.); ec. Gew. = 1,380 bei 14° (L.). Zerfällt mit Wasser bei 150° in HCl und Benzoësäure, it Alkohol in HCl und Benzoësäureester. Mit Natriumalkoholat entsteht der Aether $H_5.C(OC_2H_5)_3$. NH_3 erzeugt Benzoësäure, Benzamid und Benzonitril; mit Anilin entsht das Amidin $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5$, mit Dimethylanilin und Chlorzink Malachitün. — Mit rauchender Salpetersäure wird sofort m-Nitrobenzoësäure erhalten (BEILSTEIN, UHLBERG, *A.* 146, 333). — Vitriolöl mit 4,6% Wasser bildet Benzoësäureanhydrid. — erhalten: LIMPRICHT l. c.

Beim Behandeln von Benzotrichlorid mit Chlor im Sonnenlicht entsteht $C_{21}Cl_{26}$. eser Körper ist unzersetzt flüchtig, schmilzt bei 152—153°, krystallisirt, löst sich nicht Alkohol, aber leicht in $CHCl_3$. Durch Zink und Schwefelsäure wird er in den Körper HCl_{25} übergeführt, welcher aus Alkohol in Tafeln krystallisirt, bei 102° schmilzt und h leicht in $CHCl_3$ löst (SMITH, *J.* 1877, 420); beim Erhitzen von $C_{21}C_{26}$ mit Anilin auf 0° entsteht eine krystallisirte, äußerst lösliche Base (SMITH, *B.* 13, 33).

4. **Tetrachlortoluol** $C_7H_4Cl_4$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 286). a. Tetrachlortoluol $C_6HCl_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol, zuletzt unter Zusatz von $SbCl_5$. — Kurze feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°; Siedep.: 276,5° (cor.) (LIMPRICHT, *A.* 139, 327); 91—92°, resp. 271° (B., K.). Sehr leicht löslich in CS_2 und C_6H_6, schwerer in Alkohol.

Ein isomeres flüssiges Tetrachlortoluol, Siedep.: 280—290°, erhielt PIEPER (*A.* 142, 305) beim Erhitzen von $C_7H_6Cl_8$ mit alkoholischem Kali auf 110°.

b. Trichlorbenzylchlorid $C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$. *Bildung.* Durch Chloriren von Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ in der Hitze. — Siedep.: 273°. Spec. Gew. = 1,547 bei 23°.

c. o-Dichlorbenzylidenchlorid $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ ($CHCl_2$: Cl : Cl = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Durch Chloriren von Dichlortoluol bei Siedehitze. (B., K.). — Siedep.: 257°. Spec. Gew. = 1,518 bei 22°. Giebt mit Wasser bei 220° den Aldehyd der o-Dichlorbenzoësäure.

d. Chlorbenzotrichlorid $C_6H_4Cl.CCl_3$. o-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit PCl_5 (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 195). — Krystalle. Schmelzp.: 30°. Siedep.: 260°. Spec. Gew. = 1,51 (im flüssigen Zustande). Zerfällt mit Wasser bei 150° in HCl und o-Chlorbenzoësäure.

m-Derivat. *Bildung.* Aus Sulfobenzoësäure $C_7H_5O_2(SO_3H)$ und PCl_5 (CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 158). — Siedep.: 235°. — LIMPRICHT (*A.* 134, 57) erhielt beim Erhitzen von Chlorbenzoyl mit PCl_5 auf 180°, neben Benzotrichlorid, wenig eines Körpers $C_6H_4Cl.CCl_3$, der gegen 250° siedete. Mit Wasser entstand daraus bei 140—150° Chlorbenzoësäure. Bei späteren Darstellungen (*A.* 139, 326) wurde der Siedep.: 255° und das spec. Gew. = 1,495 bei 14° beobachtet. Vielleicht lag das Para- oder Orthoderivat vor.

p-Derivat. *Bildung.* Durch Chloriren von Benzotrichlorid bei Gegenwart von Jod (B., K.). — Siedep.: 245°. Zerfällt mit Wasser bei 200° in HCl und p-Chlorbenzoësäure.

Pentachlortoluol $C_7H_3Cl_5$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 298). a. Pentachlortoluol $C_6Cl_5.CH_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod und zuletzt von $SbCl_5$. — Lange, haarfeine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 218°. Siedep.: 301°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in kaltem CS_2, leichter in siedendem; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol oder Aether.

b. Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Tetrachlortoluol $C_6HCl_4.CH_3$ in der Hitze. — Siedep.: 296°. Spec. Gew. = 1,634 bei 25°.

c. Trichlorbenzylidenchlorid $C_6H_2Cl_3.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Trichlortoluol in der Siedehitze. — Flüssig, erstarrt unter 0° zu feinen, nadelförmigen Krystallen. Siedep.: 280—281°. Spec. Gew. = 1,607 bei 22°.

d. Dichlorbenzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Dichlortoluol bei Siedehitze. — Siedep.: 273°; spec. Gew. = 1,587 bei 21°. Die Versuche von ARONHEIM und DIETRICH, sowie von SCHULTZ, machen es wahrscheinlich, dass hierbei 3 isomere Verbindungen entstehen, weil das angewandte (rohe) Dichlortoluol selbst ein Gemenge von drei isomeren Körpern ist. Beim Erhitzen des Produktes mit Wasser auf 200° entstehen nämlich 3 Dichlorbenzoësäuren.

6. **Hexachlortoluol** $C_7H_2Cl_6$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 302). a. Pentachlorbenzylchlorid $C_6Cl_5.CH_2.Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Benzylchlorid in Gegenwart von $SbCl_5$. — Feine Krystallnadeln (aus Benzol-Alkohol). Schmelzp: 103°; Siedep.: 325—327°. Schwer löslich in kochendem absoluten Alkohol, gar nicht in kaltem. Leicht löslich in kochendem Aether.

b. Tetrachlorbenzylidenchlorid $C_6HCl_4.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Tetrachlortoluol in der Siedehitze. — Flüssig. Siedep.: 305—306°. Spec. Gew. = 1,704 bei 25°. Zerfällt mit Wasser bei 250° in HCl und den Aldehyd der Tetrachlorbenzoësäure.

c. Trichlorbenzotrichlorid $C_6H_2Cl_3.CCl_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Trichlortoluol. — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Siedep.: 307—308°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt mit Wasser bei 250° in HCl und Trichlorbenzoësäure.

7. **Heptachlortoluol** C_7HCl_7 (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 306). a. Pentachlorbenzylidenchlorid $C_6Cl_5.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Benzylidenchlorid bei Gegenwart von Jod und schliefslich von $SbCl_5$. — Flache, längliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Siedep.: 334°. Wenig löslich in kaltem Weingeist, leicht in siedendem. Wird von Wasser bei 300° nicht angegriffen.

b. Tetrachlorbenzotrichlorid $C_6HCl_4.CCl_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Tetrachlortoluol in der Siedehitze. — Feine kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Siedep.: 316°. Zerfällt mit Wasser bei 270° langsam in HCl und Trichlorbenzoësäure.

3. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivate des o-Xylols** $CH_3.C_6H_4.CH_3$. **o-Tolylchlorid** $C_8H_9Cl = CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von o-Xylol bei Siedehitze (RAYMAN, *Bl.* 26, 534). — Siedep.: 197—199°. Giebt beim Kochen mit Bleinitratlösung o-Toluylsäurealdehyd (RAYMAN, *Bl.* 27, 498).

Tolylidenchlorid $C_8H_8Cl_2 = CH_3.C_6H_4.CHCl_2$ [oder $C_6H_4(CH_2Cl)_2$?]. *Bildung.* Beim Chloriren von o-Xylol in der Hitze (RAYMAN). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 103°. Siedet nicht unzersetzt bei 225°. Beim Kochen mit Bleinitratlösung entsteht ein in Tafeln krystallisirender Körper [Phtalsäurealdehyd $C_6H_4(CHO)_2$?]. — Beim Chloriren von o-Xylol in der Hitze erhielt RAYMAN noch eine in Aether schwerer lösliche Verbindung, die bei 83° schmolz, wahrscheinlich $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (?).

Das **Phtalylalkoholchlorid** $C_6H_4(CH_2.Cl)$, durch Sättigen von Phtalylalkohol $C_6H_4.(CH_2.OH)_2$ mit Salzsäuregas bereitet, ist flüssig und nicht flüchtig. Beim Erhitzen mit wässriger Bleinitratlösung geht es in Phtalid $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$ über (HESSERT, *B.* 12, 648).

2. **Derivate des m-Xylols. Chlorxylol** $C_8H_9Cl = C_6H_3Cl(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Xylol in Gegenwart von Jod (VOLLRATH, *Z.* 1866, 488).

m-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von m-Xylol bei Siedehitze (GUNDELACH, *Bl.* 26, 43; vrgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). — Siedep.: 195—196°. Spec. Gew. = 1,079 bei 20°.; = 1,064 bei 20°. Giebt beim Kochen mit Bleinitratlösung m-Toluylsäurealdehyd.

Dichlorxylol $C_8H_8Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Chloriren von m-Xylol in Gegenwart von Jod (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 554). — Blätter, schmilzt bei Blutwärme. Siedep.: 222°. Leicht löslich in Weingeist und Benzol.

Trichlorxylol $C_8H_7Cl_3 = C_6HCl_3(CH_3)_2$ (HOLLEMANN). Nadeln. Siedep.: 254—256°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in heifsem.

3. **Derivate des p-Xylols. Tolylchlorid** $C_8H_9Cl = CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von (Para-?) Xylol in der Siedehitze (GRIMAUX, *Z.* 1867, 381). — Siedep.: 192°. Greift die Augen stark an. Bei 1stündigem Kochen mit einer Lösung von Bleinitrat (in 6—7 Thln. Wasser) entsteht p-Toluylsäurealdehyd.

Tolylenchlorid $C_8H_8Cl_2 = C_6H_4(CH_2Cl)_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von (reinem p-Xylol in der Siedehitze (GRIMAUX). — Blättchen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Siedet unter Zersetzung bei 240—250°. Beim Erhitzen mit 30 Thln. Wasser auf 170—180° entsteht Tolylenglykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ (GRIMAUX, *Z.* 1870, 394). Mit alkoholischem Kali entsteht Tolylenmonoäthyläther $OH.C_8H_8.OC_2H_5$.

4. **Derivate des Aethylbenzols.** **α-Phenyläthylchlorid** $C_8H_9Cl = C_6H_5.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Durch Einleiten von Salzsäure in kalt gehaltenes Methylphenylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ (ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1127). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 194°.

β-Phenyläthylchlorid $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in siedendes Aethylbenzol (FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 240). (Beim Bromiren von Aethylbenzol entsteht α-Phenyläthylbromid. — Siedet bei 200—204°, dabei zum grofsen Theile in HCl und Styrol C_8H_8 zerfallend. Geht beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium in Hydrozimmtsäurenitril $C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$ über.

Dichloräthylbenzol $C_8H_8Cl_2$. 1. Styrolchlorid $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Styrol C_8H_8 und Chlor (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 309). — Dicke Flüssigkeit, nicht destillirbar. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und α-Chlorstyrol C_8H_7Cl.

2. $C_6H_5.CCl_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ und PCl_5 (FRIEDEL, *Bl.* I. [1858/59], 7).

Tetrachloräthylbenzol $C_8H_6Cl_4 = C_6H_5.CCl_2.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Dichlorstyrol $C_6H_5.CCl:CHCl$ (DYCKERHOFF, *B.* 10, 533). — Flüssig.

4. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Derivate des Mesitylens** s-$C_6H_3(CH_3)_3$. Trocknes Chlor wirkt sehr energisch auf kalt gehaltenes Mesitylen. Man erhält ein Gemenge von Mono-, Di- und Trichlormesitylen, welches man in siedendem Alkohol löst. Beim Erkalten scheidet sich Trichlormesitylen ab. Mono- und Dichlormesitylen werden durch Fraktionniren getrennt (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 323).

Monochlormesitylen $C_9H_{11}Cl = C_6H_2Cl(CH_3)_3$. Siedep.: 204—206°. Erstarrt nicht bei —20°. — Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Chlormesitylensäure.

Dichlormesitylen $C_9H_{10}Cl_2 = C_6HCl_2(CH_3)_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 59°. Siedep.: 243—244°. Verflüchtigt sich stark bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtiger als Monochlormesitylen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Oxydationsmittel (CrO_3, HNO_3) wirken kaum ein.

Trichlormesitylen $C_9H_9Cl_3 = C_6Cl_3(CH_3)_3$. Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 204—205°. Sublimirt in Spieſsen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heiſsem. Leicht löslich in Aether. Sehr beständig. Chromsäuregemisch und conc. Salpetersäure sind ohne Einwirkung.

2. **Derivate des Aethyltoluols** (?). **Dichloräthyltoluol** $C_9H_{10}Cl_2$. *Bildung.* Pentachlorthymol $C_{10}H_9Cl_5O$ zerfällt bei der Destillation in Propylen, gechlortes Kresol und ein bei 365° siedendes Oel $C_9H_{10}Cl_2$ (LALEMAND, *J.* 1856, 621).

5. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Derivate des Cymols** p-$CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. *α*-**Monochlorcymol** $C_{10}H_{13}Cl(CH_3:Cl:C_3H_7 = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Chloriren von Camphercymol in Gegenwart von Jod (GERICHTEN, *B.* 10, 1249); aus Carvacrol $C_6H_3(CH_3)(OH)(C_3H_7)$ und PCl_5 (FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* 6, 1090). — Siedep.: 208—211°; spec. Gew. = 1,014 bei 14°. Wird von verd. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,24) zu Chlortoluylsäure $CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$ (Schmelzp.: 194—196°) oxydirt.

β-**Chlorcymol** $(CH_3:Cl:C_3H_7 = 1:3:4)$. *Bildung.* Aus Thymol $C_6H_3(CH_3)(OH)(C_3H_7)$ und PCl_5 (GERICHTEN, *B.* 11, 364). — Siedep.: 208—210°. Wird von verd. Salpetersäure zu Methylchlorhydrozimmtsäure $C_6H_3(CH_3)Cl.(CH_2.CH_2.CO_2H)$ oxydirt. — Natriumamalgam reducirt zu Cymol (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 63).

Das **Chlorcumyl** $C_{10}H_{13}Cl = C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ aus Cuminalkohol und HCl geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in gewöhnliches Cymol über (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1879, 369).

Dichlorcymol $C_{10}H_{12}Cl_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Chloriren von Cymol in Gegenwart von Jod (GERICHTEN, *B.* 10, 1252). — Flüssig. Siedep.: 240—244°.

2. **Derivate des Isocymols** (p-Isopropyltoluol) $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. **Cumylchlorid** $C_{10}H_{13}Cl = C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben carbaminsaurem Cuminyl $NH_2.CO_2.C_{10}H_{13}$, beim Einleiten von Chlorcyan in Cuminalkohol (SPICA, *J.* 1875, 414). — Flüssig. Siedep.: 220—204°.

Cumylidenchlorid $C_{10}H_{12}Cl_2 = CHCl_2.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Cuminol und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 44). — Flüssig. Bei der Darstellung dieses Körpers wendet man zweckmäſsig auf 2 Thle. Cuminol 5 Thle. PCl_5 an (SIEVEKING, *A.* 106, 258). — Siedep.: 255—260° (CAHOURS). Geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150° in Cuminol über (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 311).

IV. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Brom wirkt auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} wie Chlor, nur langsamer. Bei Gegenwart von Jod erfolgt die Bromirung rascher und im Kern. Bei Siedehitze tritt das Brom in die Seitenkette, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Ist dem zu bromirenden Körper nicht genug Jod zugesetzt, so erfolgt bei höherer Temperatur auch eine Bromirung im Kern (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 10). Bei Gegenwart von wenig Bromalumnium wirkt das Brom sehr lebhaft ein. Es entstehen zunächst Additionsprodukte, die sehr leicht mit Brom reagiren (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 306). Durch Ersetzen der NO_2-, NH_2- oder HO-Gruppe durch Brom in den Nitro- u. s. w. derivaten der Kohlenwasserstoffe entstehen natürlich ebenfalls Bromderivate.

1. Derivate des Benzols.

Additionsprodukt. **Benzolhexabromid** $C_6H_6.Br_6$. *Bildung.* Aus (kaltgehaltenem) Benzol und Brom an der Sonne (MITSCHERLICH, *P.* 35, 374). — Krystallisirt aus Aether in mikroskopischen, schiefen rhombischen Säulen (LASSAIGNE). Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Tribrombenzol. — Lässt man auf eine Lösung von Benzolhexabromid in Benzol Zinkäthyl einwirken und behandelt das Produkt mit Chromsäuregemisch, so werden Benzoësäure, Dibrombenzoësäure, Iso- und Terephtalsäure erhalten (ADOR, RILLIET, *Bl.* 24, 485).

Substitutionsprodukte 1. **Brombenzol** C_6H_5Br. Siedep.: 154,86—155,52°; spec. Gew. = 1,51768 (bei 0°), = 1,50236 bei 11,46°, = 1,48977 bei 20,96°, = 1,41163 bei

77,76° (ADRIEENZ, *B.* 6, 443). Beim Nitriren entstehen 2 isomere Bromnitrobenzole. — Geht innerlich eingenommen als Bromphenylmercaptursäure $C_{11}H_{10}BrNSO_3$ u. s. w. in den Harn über. Viel weniger giftig als Nitrobenzol.

2. **Dibrombenzol** $C_6H_4Br_2$.

a. o-Dibrombenzol.. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Bromiren von Benzol (RIESE, *A.* 164, 176). Leichter erhält man es aus o-Bromnitrobenzol durch Ersetzen der Nitrogruppe durch Brom (KÖRNER). — Siedep.: 223,8° bei 751,6 mm (K.). Erstarrt bei —6° und schmilzt bei —1°. Spec. Gew. = 2,003 bei 0°, = 1,977 bei 17,6°, = 1,858 bei 99° (K.).

b. m-Dibrombenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dibromanilin mit Salpetrigäther (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 169): aus m-Dinitrobenzol durch Austauschen der Nitrogruppen gegen Brom (KÖRNER; WURSTER, *A.* 176, 170). — Siedep.: 219,4° bei 758,4 mm Spec. Gew. = 1,955 bei 18,6° (gegen Wasser von 4,2°). Erstarrt nicht bei — 26°. — Geht beim Behandeln mit Chlorameisenester und Natrium in m-Brombenzoësäureester und dann in Isophtalsäureester über (WURSTER).

p-Dibrombenzol. *Bildung.* Entsteht, neben wenig o-Dibrombenzol, beim Bromiren von Benzol (COUPER, *A. ch.* [3] 52, 309). — Aus p-Bromphenol und PBr_5 (MAYER, *A.* 137, 221); aus p-Bromanilin durch Austauschen von NH_2 gegen Br (GRIESS, *J.* 1866, 454). — *Darstellung.* Man kocht 36—48 Stunden lang am Kühler ein Gemenge von 1 Thl. Benzol und 8 Thln. Brom (RICHE, BÉRARD, 133, 51; RIESE, *A.* 164, 162). — Monokline Prismen oder Blätter (FRIEDEL, *J.* 1869, 387). Schmelzp.: 89,3° (cor.); Siedep.: 219°. Spec. Gew. = 2,220 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Liefert mit Jodmethyl und Natrium p-Xylol (MEYER, *A.* 156, 281). Beim Behandeln seiner ätherischen Lösung mit Natrium entsteht wesentlich ein Bromid $C_{30}H_{19}Br$ (?), daneben Diphenyl $(C_6H_5)_2$ und Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$ (RIESE, *A.* 164, 164). Beim Kochen von p-Dibrombenzol mit Vitriolöl entstehen: Tetrabrombenzol (Schmelzp.: 136—138°) und etwas Perbrombenzol (Schmelzp.: 306—308°), aber keine Sulfonsäure (HERZIG, *M.* 2, 195).

3. **Tribrombenzol** $C_6H_3Br_3$.

a. Unsymmetrisches (gewöhnliches) (Br_3 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus allen 3 Dibrombenzolen durch Erhitzen mit Brom und etwas Wasser im Rohr (WROBLEVSKY, *B.* 7, 1060); aus Benzolhexabromid und alkoholischem Kali (MITSCHERLICH); aus Dibromphenol und PBr_5 (MAYER, *A.* 137, 224); aus o-, m-, p-Bromnitrobenzol durch Ersetzen von NO_2 durch Brom (KÖRNER); aus m-Dibromanilin durch Einführung von Brom an die Stelle von NH_2 (GRIESS, *J.* 1866, 454; WURSTER, *B.* 6, 1490). — Nadeln. Schmelzp: 44°; Siedep.: 275—276°. Schwer löslich in Alkohol.

b. Symmetrisches (Br_3 = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus Tribromanilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 173); aus symmetrischem m-Dibromanilin bei Ersatz von NH_2 durch Br (KÖRNER). — *Darstellung.* Man löst Tribromanilin in warmem Weingeist von 95 %, fügt genügend viel einer concentrirten, heifsen, wässrigen Lösung von Kaliumnitrit hinzu und dann nach und nach verd. H_2SO_4 bis zur stark sauren Reaktion (BAESSMANN, *A.* 191, 206). — Nadeln. Schmelzp.: 119,6° (K.); Siedep.: 278°. Schwierig löslich in siedendem Alkohol. Beim Kochen mit Vitriolöl entsteht Perbrombenzol, aber keine Sulfonsäure. Eine Verkohlung erfolgt durch das Kochen nicht, nur wird durch zu lange Einwirkung das Perbrombenzol weiter zersetzt (HERZIG, *M.* 2, 197).

c. Benachbartes (Br:Br:Br = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Dibrom-p-Nitranilin (NH_2:Br:Br:NO_2 = 1:2:6:4) wird in Tribromnitrobenzol übergeführt und aus Letzterem die NO_2-Gruppe eliminirt, indem man zunächst Tribromanilin darstellt und dieses mit Salpetrigäther behandelt (KÖRNER). — Grofse rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp: 87,4°.

4. **Tetrabrombenzol** $C_6H_2Br_4$.

a. Symmetrisches (gewöhnliches) (Br_4 = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Dibrombenzol mit Brom auf 150° (RICHE, BÉRARD, *A.* 133, 52); aus Nitrobenzol und Brom bei 250° (KEKULÉ, *A.* 137, 172). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—140° (K.)

b. Unsymmetrisches (Br_4 = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Tribromphenol und PBr_5 (KÖRNER, *A.* 137, 218; MAYER, 137, 227); aus Tetrabromanilin durch Elimination der NH_2-Gruppe oder aus Tribromanilin durch Austausch von NH_2 gegen Br (WURSTER, NOELTING, *B.* 7, 1564). — *Darstellung.* Man übergiefst Tribromanilin mit Eisessig und conc. Bromwasserstoffsäure, und leitet unter Erwärmen salpetrige Säure ein, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hat (RICHTER, *B.* 8, 1428). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 98,5°. Siedep.; 329° (KÖRNER, *J.* 1875, 343). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, ziemlich löslich in heifsem, leicht in Aether, C_6H_6, CS_2.

c. Tetrabrombenzol. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Brom auf 270—290° (HALBERSTADT, *B.* 14, 911). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

5. **Pentabrombenzol** C_6HBr_5. *Bildung.* Aus Nitrobenzol und Brom bei 250°

(KEKULÉ, *A.* 137, 172); bei 8—14tägigem Erhitzen von s-Tribrombenzol mit rauchende Schwefelsäure auf 100° (BÄSSMANN *A.* 191, 208); aus Alizarin und Bromjod bei 25((DIEHL, *B.* 11, 191). — Nadeln (aus Benzol-Alkohol). Wenig löslich in siedendem Alk hol. Schmelzp.: 260° (DIEHL).

6. **Perbrombenzol** C_6Br_6. *Bildung.* Beim Bromiren von Benzol (oder Toluol) m Bromjod, zuletzt bei 350—400° (GESSNER, *B.* 9, 1507). Aus Bromanil $B_4Br_4O_2$ m PBr_5 (RUOFF, *B.* 11, 403). — *Darstellung.* In durch Schnee gekühltes **chlorfreies** (m Wasser wiederholt gewaschenes) Brom bringt man 4—5 mg Aluminium und dann tropfenwei $^2/_3$ der theoretischen Menge Benzol. Das Gemenge bleibt 1 Tag lang stehen (GUSTAVSON, 1 9, 214). — Sehr ähnlich dem Perchlorbenzol. Krystallisirt aus Toluol in langen Nadel Schmilzt oberhalb 315°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, schwer löslich in Tolu $CHCl_3$, C_6H_6.

Chlorbrombenzol C_6H_4ClBr. a. m-Chlorbrombenzol. *Bildung.* Aus g bromtem p-Chloranilin und Salpetrigäther (KÖRNER, *J.* 1875, 326). — Siedep.: 19 Giebt beim Nitriren zwei Chlorbromnitrobenzole.

b. p-Chlorbrombenzol. *Bildung.* Aus p-Bromanilin durch Einführung von (an die Stelle NH_2 oder aus p-Chloranilin durch Eintritt von Br an die Stelle von NI (GRIESS, *Z.* 1866, 201). Durch Kochen von Chlorbenzol mit Brom (KÖRNER). · Schmelzp.: 67,4°: Siedep.: 196,3° bei 756,1 mm (KÖRNER, *J.* 1875, 319).

2. Derivate des Toluols C_7H_8.

1. **Monobromtoluol** $C_7H_7Br = C_6H_5.CH_3$. a. o-Bromtoluol. *Bildung.* Beim Bromir von Toluol (HÜBNER, JANNASCH, *A.* 170, 117). Aus o-Toluidin durch Austausch d NH_2-Gruppe gegen Brom (WROBLEVSKY, *A.* 168, 171). — *Darstellung.* Das vom fes Bromtoluol durch Abpressen getrennte Bromtoluol wird in einer Kältemischung möglichst v p-Bromtoluol befreit. Durch Destillation seiner alkoholischen Lösung verflüchtigt sich mit d Alkoholdämpfen noch beigemengtes p-Bromtoluol. Man kann Letzteres auch durch Natrium z stören, da Natrium auf o-Bromtoluol in der Kälte ohne Wirkung ist (LUGININ, *B.* 4, 51 Man löst das Bromtoluol in Benzol, giebt Natrium hinzu und lässt 8 Tage lang stehen. Da wird destillirt und das bei 170—190° Siedende noch 3—4 mal in gleicher Weise behand (REYMAN, *Bl.* 26, 533). — Siedep.: 182—183°; spec. Gew. = 1,401 bei 18° (W.). Lie mit Chromsäuregemisch keine Säure, verdünnte Salpetersäure oxydirt aber zu o-Bro benzoësäure (ZINCKE, *B.* 7, 1502). Mit Jodmethyl und Natrium entsteht Xylol (H., J

b. m-Bromtoluol. *Bildung.* Aus m-Toluidin durch Austausch von NH_2 geg Br; aus bromirten p-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY, *A.* 1 155). — *Darstellung:* GRETE, *A.* 177, 231. — Siedep.: 184,3° bei 758,7 mm (KÖRNER, 1875, 334). Spec. Gew. = 1,4009 bei 21°. Erstarrt nicht bei —20°. Wird vom Chromsäu gemisch zu m-Brombenzoësäure oxydirt.

c. p-Bromtoluol. *Bildung.* Entsteht, neben etwas o-Bromtoluol, beim Bromi von Toluol in der Kälte (HÜBNER, WALLACH, *A.* 154, 293; vrgl. GLINZER, FITTIG, 136, 301). — *Darstellung.* Durch Abkühlen des gebromten Toluols gelingt es das m o-Bromtoluol wegzuschaffen. Schneller erfolgt die Reinigung, wenn man flüssiges, rektifici Bromtoluol mit dem halben Volumen rauchender Schwefelsäure schüttelt. Die, nach eini Stehen in der Kälte, abgeschiedene feste Masse wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol u krystallisirt.

Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 28,5°; Siedep.: 185,2° (i. D.) (HÜBNER, POST, 169, 6). Spec. Gew. = 1,4092 bei 21,5° (F., G.), = 1,4109 bei 22° (gegen Wasser v 0° (KEKULÉ, *A.* 137, 192). Giebt mit Jodmethyl und Natrium- p-Xylol. Wird bei (Oxydation in p-Brombenzoësäure übergeführt. p-Bromtoluol einem Hunde eingegeb geht in den Harn als p-Brombenzoësäure und p-Bromhippursäure über (PREUSSE, *H* 63). Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren.

Verbindung $C_7H_6Br.2CrO_2Cl = C_6H_4Br.CH(OCrOCl)_2$. *Darstellung.* Durch Ue giefsen von (rohem) p-Bromtoluol mit CrO_2Cl_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 241). — Brauner Nie schlag. Liefert mit H_2O p-Brombenzaldehyd.

d. Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf dendes Toluol (BEILSTEIN, *A.* 143, 369); beim Sättigen von Benzylalkohol mit Bromwas stoff (KEKULÉ, *A.* 137, 190). — *Darstellung.* Bromdampf wird in dampfförmiges To geleitet (GRIMAUX, LAUTH, *Bl.* 7, 108). — Siedep. 198—199°; spec. Gew. = 1,4380 22° (gegen Wasser von 0°). Der Dampf reizt heftig zu Thränen.

2. **Dibromtoluol** $C_7H_6Br_2 = C_6H_3Br_2.CH_3$ (WROBLEVSKY, *A.* 168, 181; NEVILE, WINTI *B.* 13, 962). a. Unsymmetrisches Dibromtoluol ($CH_3:Br:Br = 1:3:4$). *Bildu* Beim Bromiren von Toluol, namentlich bei Gegenwart von Jod und an der Sonne (JANNA *A.* 176, 286). Aus gebromten p-Toluidin ($CH_3:Br:NH_2 = 1:3:4$) durch Austausch

H₂ gegen Brom (WROBLEVSKY). — Siedep.: 238—239° (W.), 239—241° (J.). Spec. ew. = 1,812 bei 19°. Erstarrt nicht bei —20°. — Eine Lösung von CrO_3 in Eisessig ydirt zu Dibrombenzoësäure (HÜBNER, *B.* 8, 560). — Giebt mit Salpetersäure ein bei —87° schmelzendes Dibromnitrotoluol.

b. Benachbartes o-Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Beim Beandeln von o-Dibrom-m-Toluidin mit Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — chmelzp.: 27,4—28°. Liefert ein bei 56,5—57,5° schmelzendes Nitroderivat. Giebt beim rhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 130° Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 146—148°).

c. (a-)m-Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus p-Brom-o-Toluidin urch Austausch von NH_2 gegen Br; durch Behandeln von (s-)m-Dibrom-m-Toluidin Schmelzp.: 75°) mit Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER). — Bleibt bei —20° flüssig. Giebt n bei 81° schmelzendes Mononitroderivat.

Nach FITTIG (*A.* 147, 39) entsteht beim Bromiren von Toluol in der Kälte, ohne usatz von Jod, eine kleine Menge eines bei 107—108° schmelzenden Dibromtoluols, das us Alkohol in langen Nadeln krystallisirt.

d. (s-)m-Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus zweifach-gebromten -Toluidin (CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1 : 4 : 3 : 5) durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROLEVSKY); ebenso aus zweifach-gebromtem o-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 966). — ange Nadeln; Schmelzp.: 60°; Siedep.: 241° (W.); Schmelzp.: 39°; Siedep.: 246° (N., V.). Giebt ein bei 124° schmelzendes Dibromnitrotoluol.

e. (v-)m-Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Aus zweifach-gebromtem -Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY); ebenso aus Di-o-Brom- -Toluidin (CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1 : 4 : 2 : 6) (NEVILE, WINTHER). — Siedep.: 246°. Erarrt nicht bei —20°. Spec. Gew.: = 1,812 bei 22°. Giebt ein bei 79° schmelzendes ibromnitrotoluol (W.) und ein bei 162° schmelzendes Dinitroderivat.

f. p-Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Bromluol; aus (a-)m-Brom-o-Toluidin (WROBLEVSKY), oder aus (a-)o-Brom-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER). — Siedep.: 236°. Erstarrt nicht bei —20°. Spec. Gew. = 1,8127 bei 19°. Wird om Chromsäuregemisch nicht oxydirt; geht aber bei mehrtägigem Kochen mit verdünnter alpetersäure in p-Dibrombenzoësäure über. — Liefert ein bei 87° schmelzendes Dibromitrotoluol.

g. o-Brombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Verindung, durch Bromiren von rohem Bromtoluol (JACKSON, *B.* 9, 932). Durch Abpressen es abgekühlten Produktes wird das Meiste der p-Verbindung entfernt. Destillirt man as Flüssige mit Wasser, so geht zunächst die o-Verbindung über. Rein erhält man ieselbe durch Bromiren von o-Bromtoluol. — Krystallisirt bei 0° in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 30° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 315). Liefert beim Behandeln mit Natrium, in ätherischer Lösung, Anthracen, etwas Phenanthren, Dibenzyl, Ditolyl (?) u. s. w. (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 391). Siedet nicht unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Chromsäuregemisch ist ohne Wirkung.

h. m-Brombenzylbromid. *Bildung.* Beim Bromiren von m-Bromtoluol in der Hitze (JACKSON). — Blätter oder blättrige Nadeln. Schmelzp.: 41°. Schwer mit Wasserdampf flüchtig, aber sehr leicht mit Aetherdampf. Chromsäuregemisch ist ohne Wirkung. Beim Behandeln mit alkoholischem Natriumacetat entsteht essigsaurer Brombenzylester. Der daraus gewonnene Brombenzylalkohol geht bei der Oxydation in m-Brombenzoësäure über.

i. p-Brombenzylbromid (JACKSON). *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf in siedendes (rohes) p-Bromtoluol. — Nadeln (aus Alkohol) oder große rhombische Prismen (aus o-Brombenzylbromid). Schmelzp.: 61°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem, CS_2, Aether u. s. w. Chromsäuregemisch oxydirt zu p-Brombenzoësäure.

k. Benzylidenbromid $C_6H_5.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und PBr_5 (MICHAELSON, LIPPMANN, *Bl.* 4, 251). — Siedet (nur im Vacuum) unzersetzt bei 130 bis 140° bei 20 mm. Zerfällt beim Erhitzen mit Natrium auf 180° in Toluol und Dibenzyl $C_{14}H_{14}$.

3. **Tribromtoluol** $C_7H_5Br_3$ (WROBLEVSKY, *A.* 168, 194; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). (Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419).

a. (a-)v-Tribromtoluol $C_6H_2Br_3.CH_3$(CH_3 : Br : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus zweifach-gebromtem p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Flüssig. Siedep.: 60°. Erstarrt nicht bei — 20° (W.). Schmelzp.: 88—89° (N., W.).

b. (v-)v-Tribromtoluol (CH_3 : Br_3 = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Durch Behandeln des -Tribrom-m-Toluidins (CH_3 : NH_2 : Br_3 = 1 : 3 : 4 : 5 : 6) mit Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER). - Schmelzp.: 44—44,7°. Giebt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein bei 106—107° schmelzendes Nitroderivat.

c. s-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus dreifach-gebromtem m-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe. — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 70°. Siedep.: 290° (W.); Schmelzp.: 66° (N., W.). In Alkohol sehr schwer löslich. Giebt ein bei 215° schmelzendes Tribromnitrotoluol (W.) und ein bei 217—220° schmelzendes Dinitroderivat (N., W.).

d. (a-)a-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Aus Dibrom-o-Toluidin (Schmelzp.: 45—46°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER). — Lange flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Giebt beim Lösen in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein bei 95—170° schmelzendes Nitroprodukt.

e. (s-)a-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Aus Dibrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 74—75°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER); — aus nitrirtem (a)-o-Dibromtoluol durch Reduktion u. s. w. (N. W., *B.* 14, 417). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111,2—112,8°.

f. (v-)a-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:5:6$). *Bildung.* Aus dem Tribrom-m-Toluidin ($CH_3:NH_2:Br_3 = 1:3:2:5:6$) (Schmelzp.: 93—94°) und Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 58—59°. Giebt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein bei 91° schmelzendes Nitroderivat.

Nach PFANKUCH (*J. pr.* [2] 6, 103) soll beim Erhitzen von Tribromphenolkalium mit Kaliumacetat ein in kleinen Nadeln krystallisirendes **Tribromtoluol** entstehen, das bei 150° schmilzt, sich leicht in heißem Alkohol und wenig in Aether löst.

4. **v-Tetrabromtoluol** $C_7H_4Br_4$ (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). a. v-Tetrabromtoluol ($CH_3:Br_4 = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Aus Tribrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 96°) durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 111—111,5°. Giebt ein bei 212° schmelzendes Nitroprodukt.

b. s-Tetrabromtoluol ($CH_3:Br_4 = 1:2:3:5:6$). *Bildung.* Aus Tribrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 93—94°) durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 116—117°. Wenig löslich in Alkohol. Liefert ein bei 213° schmelzendes Nitroderivat.

c. a-Tetrabromtoluol ($CH_3:Br_4 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Aus Tribrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 100—101°) durch Austausch von NH_2 gegen Br; durch Behandeln von Tetrabrom-m-Toluidin mit Aethylnitrit. — Schmelzp.: 105—108°. Giebt ein bei 215—216° schmelzendes Nitroderivat.

5. **Pentabromtoluol** $C_7H_3Br_5 = C_6Br_5.CH_3$. *Bildung.* Man tröpfelt Toluol in auf 0° abgekühltes, reines (chlorfreies) Brom, dem etwas Bromaluminium zugesetzt ist (GUSTAVSON, *Ж.* 9, 286); aus Tetrabrom-m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 976). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 282—283°. Sublimirbar. Wenig löslich in Eisessig und Alkohol.

Erhitzt man Toluol mit überschüssigem, jodhaltigem Brom, zuletzt bis auf 350—400°, so wird Perbrombenzol C_6Br_6 gebildet (GESSNER, *B.* 9, 1508).

6. **p-Chlorbenzylbromid** $C_7H_6ClBr = p\text{-}C_6H_4Cl.CH_2Br$. *Bildung.* Durch Bromiren von p-Chlortoluol bei 160° (JACKSON, FIELD, *B.* 11, 905). — Schmelzp.: 48,5°.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivate des m-Xylols. Bromxylol** $C_8H_9Br = C_6H_3Br(CH_3)_2$. a. (a-)Bromxylol ($CH_3:CH_3:Br = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Xylol. — Siedep.: 203—204° (FITTIG, 147, 31).

b. s-Bromxylol ($CH_3:CH_3:Br = 1:3:5$). *Bildung.* Aus gebromtem m-Xylidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY, *A.* 192, 215). — Siedep.: 204°; spec. Gew. = 1,362 bei 20°. Erstarrt nicht bei — 20°. Giebt mit Bromäthyl und Natrium symmetrisches Dimethyläthylbenzol.

Dibromxylol $C_8H_8Br_2 = C_6H_2Br_2(CH_3)_2$. Schmelzp.: 72° (FITTIG, *A.* 156, 236). Siedep.: 255—256° (FITTIG, *A.* 147, 25).

Ein isomeres Dibromxylol $CH_3:CH_3:Br:Br = 1:3:4:5$ (?) erhielt WROBLEVSKY (*A.* 192, 216) beim Behandeln von gebromtem m-Xylidin mit Salpetrigäther (neben s-$C_6H_3(CH_3)_2Br$. — Siedep.: 252°. Bleibt bei — 20° flüssig.

Tetrabromxylol $C_8H_6Br_4 = C_6Br_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus m-Xylol und überschüssigem Brom nach längerem Stehen (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 235). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 241°. Fast gar nicht löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol.

2. **Derivate des p-Xylols. Monobromxylol** $C_8H_9Br = C_6H_3Br(CH_3)_2$ (JANNASCH, *A.* 171, 82; vrgl. FITTIG, JANNASCH, *A.* 151, 283). — Siedep.: 199,5—200,5°. Erstarrt bei 0° zu Blättern oder Tafeln, die bei + 10° schmelzen. Eine Lösung von CO_2 in Eisessig oxydirt zu Brom-p-Toluylsäure.

Dibromxylol $C_8H_8Br_2 = C_6H_2Br_2(CH_3)_2$. a. (s-(Dibrom-p-Xylol ($CH_3:CH_3:Br_2$

= 1 : 4 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Xylol in Gegenwart von Jod (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 26). — Blätter oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75,5° (JANNASCH, *B.* 10, 1357). Liefert mit Jodmethyl und Natrium Durol s-$C_6H_2(CH_3)_4$.

b. Tolylenbromid $C_6H_4(CH_2Br)_2$. *Bildung.* Aus Brom und siedendem p-Xylol (GRIMAUX, *Z.* 1870, 394). — Rhomboidale Blätter (aus Chloroform). Schmelzp.: 145—147°. Wenig löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$.

3. **Derivate des Aethylbenzols** $C_6H_5.C_2H_5$.

Bromäthylbenzol $C_8H_9Br = C_6H_4Br.C_2H_5$. a. p-Bromäthylbenzol. *Bildung.* Beim Bromiren von Aethylbenzol in der Kälte (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 282). — Siedep.: 199°. Spec. Gew. = 1,34 bei 13,5°. Wird zu p-Brombenzoësäure oxydirt.

b. α-Phenyläthylbromid $C_6H_5.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf in siedendes Aethylbenzol (BERTHELOT, *Bl.* 10, 343). Aus Methylphenylcarbinol und HBr (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 142; ENGLER, BETHGE *B.* 7, 1126). — Siedet unter erheblicher Zersetzung in HBr und Styrol C_8H_8. Destillirt unzersetzt bei 148—152° bei 500 mm (THORPE, *Z.* 1871, 131). Liefert mit Kalisalzen Ester des Methylphenylcarbinols. Beim Behandeln mit Zinkstaub entsteht symmetrisches Dimethyldiphenyläthan $C_{16}H_{18}$.

Styrolbromid $C_8H_8Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Styrol C_8H_8 und Brom (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 306); aus Aethylbenzol und 2 Mol. Brom bei 145—150° (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 493). — *Darstellung.* Man gießt Brom in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Styrol in gleich viel Chloroform (GLASER, *A.* 154, 154). — Man lässt Brom in heißes, reines Aethylbenzol (aus krystallisirtem Benzol bereitet) eintropfen (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 35, 55). — Undeutliche Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 68—69°. Zersetzt sich beim Aufbewahren im trocknen Zustande; hält sich besser unter Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder mit Wasser bei 190° in HBr und α-Bromstyrol C_8H_7Br (GLASER).

Bromstyrolbromid $C_8H_7Br_3 = C_6H_5.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von β-Bromstyrol $C_6H_5.CBr:CH_2$ in CS_2 (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 142). — Lange Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Ligroïn). Schmelzp.: 37—38°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn.

4. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Derivate des Pseudocumols. Bromcumol** $C_9H_{11}Br = C_6H_2Br(CH_3)_3$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : Br$ = 1 : 2 : 4 : 5) (BEILSTEIN, KÖGLER, *A.* 137, 323). — Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 73°. Siedep.: 230—240°.

Dibromcumol $C_9H_{10}Br_2 = C_6HBr_2(CH_3)_3$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : Br_2$ = 1 : 2 : 4 : 3 : 5). Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63—64°; Siedep.: 277—278°. Wenig löslich in kaltem Alkohol (JANNASCH, SÜSSENGUTH, *Z.* 1871, 454).

Tribromcumol $C_9H_9Br_3 = C_6Br_3(CH_3)_3$. Schmelzp.: 225—226°. Sublimirbar. In kochendem Alkohol sehr schwer löslich (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 267).

2. **Derivate des Mesitylens** s $C_6H_3(CH_3)_3$ (FITTIG, STORER, *A.* 147, 6).

Brommesitylen $C_9H_{11}Br = C_6H_2Br(CH_3)_3$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : Br$ = 1 : 3 : 5 : 2). Aus Brom und kalt gehaltenem Mesitylen. — Flüssig. Siedep.: 225°. Spec. Gew. = 1,3191 bei 10°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei — 1°. Chromsäuregemisch oxydirt zu Brommesitylensäure $C_9H_9BrO_2$.

Dibrommesitylen $C_9H_{10}Br_2 = C_6HBr_2(CH_3)_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 60°; Siedep.: 285°.

Tribrommesitylen $C_9H_9Br_3 = C_6Br_3(CH_3)_3$. Kleine (Nadeln aus Alkohol) oder kleine monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 224°. In kaltem Alkohol fast unlöslich, sehr schwer löslich in heißem (Unterschied von Dibrommesitylen; (vrgl. HOFMANN, *A.* 71, 128).

3. **Derivat des Aethyltoluols** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$.

Bromäthyltoluol $C_9H_{11}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_2H_5$ ($CH_3 : C_2H_5 : Br$ = 1 : 4 : 2). *Bildung.* Beim Bromiren von Aethyltoluol bei 0° (REMSEN, MORSE, *B.* 11, 225). — Geht bei der Oxydation, durch Chromsäuregemisch, in Brom-p-Toluylsäure über.

4. **Derivate des Normalpropylbenzols** $C_6H_5.C_3H_7$.

Dibrompropylbenzol $C_6H_5.C_3H_5Br_2$ s. Allylbenzol C_9H_{10}.

$C_6H_5.C_2H_4Br_3$, $C_6H_5.C_3H_4Br_2Cl$ s. Styron.

Tetrabrompropylbenzol $C_9H_8Br_4$. Zähflüssige Masse (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 147, 327).

5. **Derivate des Isopropylbenzols** (Cumol) $C_6H_5.C_3H_7$.

p-Bromisopropylbenzol $C_6H_4Br.C_3H_7$. Siedep.: 218—220°; spec. Gew. = 1,3223

bei 13°. Giebt bei der Oxydation p-Brombenzoësäure (MEUSEL, *Z.* 1867, 322). — Siedep. 217°; spec. Gew. = 1,3014 bei 15° (JACOBSEN, *B.* 12, 430).

Pentabromisopropylbenzol $C_9H_7Br_5$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen vo Cumol mit überschüssigem Brom in der Kälte (MEUSEL). — Nadeln. Schmelzp.: 97 (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 147, 326). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht i heißem. Scheidet bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali KBr ab.

5. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Derivate des Durols** s $C_6H_2(CH_3)_4$.

Monobromdurol $C_{10}H_{13}Br$. Blätter. Schmelzp.: 65° (GISSMANN, *A.* 198, 388).

Dibromdurol $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6Br_2(CH_3)_4$. Lange dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp 199° (FITTIG, JANNASCH, *Z.* 1870, 161); 202—203° (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *J.* 187 372). Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in heißem.

2. **Derivat des unsymmetrischen Tetramethylbenzols** a-$C_6H_2(CH_3)_4$.

Brom-a-Tetramethylbenzol $C_{10}H_{13}Br = C_6HBr(CH_3)_4$. Nadeln. Schmelzp.: 199 Schwer löslich in kaltem Alkohol (JANNASCH, *B.* 8, 356). Siedep.: 252—254° (BIELEFELDT, *A.* 198, 388).

3. **Derivate des Dimethyläthylbenzols** $C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$.

1. Symmetrisches Dimethyläthylbenzol. **Tribromdimethyläthylbenzc** $C_{10}H_{11}Br_3$ = s $C_6Br_3(CH_3)_2(C_2H_5)$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218 Sublimirt bei niederer Temperatur. Destillirt unzersetzt weit über 360°. Schwer löslic in kaltem Alkohol (JACOBSEN, *B.* 7, 1434).

2. Der isomere Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ aus Mesitylen (HOLTMEYER, *Z.* 186 689) gab mit (4 At.) Brom ein **Dibromderivat** $C_{10}H_{12}Br_2$, das aus Alkohol in Nadel krystallisirte und bei 196—202° schmolz.

4. **Derivate des p-Methylpropylbenzols (Cymol)** p-$CH_3.C_6H_4.C_3H_7$.

Bromcymol $C_{10}H_{13}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_3H_7(CH_3 : Br : C_3H_7 = 1 : 2 : 4)$. *Bildun* Beim Bromiren von Cymol in Gegenwart von Jod (LANDOLPH, *B.* 5, 267, vrgl. FITTIG *A.* 172, 310). — Siedep.: 233—235° (i. D.). Spec. Gew. = 1,269 bei 17,5°. Wird vo verd. Salpetersäure zu Bromtoluylsäure oxydirt. Es gelingt nicht, durch Behandeln m CH_3J und Na oder mit CO_2 und Na, das Jod zu eliminiren.

Dibromcymol $C_{10}H_{12}Br_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 272°. Spe Gew. = 1,596 bei 14° (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 903). Giebt bei der Oxydation ei Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ und dann Dibromterephtalsäure $C_8H_4Br_2O_4$.

5. **Derivate des Normalbutylbenzols** $C_6H_5.C_4H_9$.

Dibromderivate $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6H_5.C_4H_7.Br_2$. a. Aus Butenylbenzol $C_6H_5.C_4H$ und Brom (RADZISZEWSKI, *B.* 9, 261; PERKIN, *J.* 1877, 382). — Nadeln. Schmelzp 70—71° (R.). Giebt beim Ueberleiten über glühenden Kalk Naphtalin $C_{10}H_8$.

b. Aus Phenylbutylen $C_{10}H_{12}$. Flüssig.

6. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Derivat des symmetrischen Diäthyltoluols** s $CH_3(C_6H_3)(C_2H_5)_2$.

Tribromdiäthyltoluol $C_{11}H_{13}Br_3$ (JACOBSEN, *B.* 7, 1435). Feine Nadeln. Schmelzp 206°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. **Derivat des Isoamylbenzols** $C_6H_5.C_5H_{11}$.

Tribromisoamylbenzol $C_{11}H_{13}Br_3$. *Bildung.* Beim Bromiren von Isoamylbenz erst in der Kälte und dann im Rohr bei 100° (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 161). — Nadel Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

3. **Derivat des Laurols.**

Tribromlaurol $C_{11}H_{13}Br_3$. *Bildung.* Aus Laurol und Brom in der Kälte (FITTI KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 149). — Nadeln. Schmelzp.: 125°. In heißem Alkohol ziemlic löslich. — Nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 93) giebt Laurol $C_{10}H_{14}$ beim Bromir Dibromlaurol $C_{10}H_{12}Br_2$ — Nadeln. Schmelzp.: 201°, fast unlöslich in kaltem Alkoh

4. **Bromide der Kohlenwasserstoffe** $C_{11}H_{14}.Br_2$ — s. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{14}$.

7. Derivat des Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{18}$.

Tribrom-p-Isoamyltoluol $C_{12}H_{15}Br_3$. *Bildung.* Aus p-Isoamyltoluol und Bro im zugeschmolzenen Rohr bei 100° (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 165). — Dickflüssige, fade ziehende Masse, löslich in sehr viel heißem Alkohol.

Dibromid des Isopropylallylbenzols $C_{12}H_{16}.Br_2$ — s. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H$

8. Derivat des Kohlenwasserstoffes $C_{13}H_{20}$.

Dibromid des Isopropylbutenylbenzols $C_{13}H_{18}.Br_2$ — s. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H$

V. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Jod wirkt nicht direkt substituirend auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} ein. Um in diesen den Wasserstoff gegen Jod auszutauschen, erhitzt man die Kohlenwasserstoffe mit Jod und Jodsäure auf 200—240°. Die Einwirkung geschieht nach der Gleichung: $5C_6H_6 + 4J + HJO_3 = 5C_6H_5J + 3H_2O$ (KEKULÉ, *A.* 137, 161). Jodderivate werden ebenfalls erhalten, wenn man in Nitro-, resp. Amidoderivaten die NO_2- (oder NH_2-) Gruppe gegen Jod auswechselt. In gleicher Weise entstehen die Chlorjod-, Bromjodderivate u. s. w.

1. Derivate des Benzols C_6H_6.

Jodbenzol C_6H_5J. *Bildung.* Beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 349: 1862, 251); beim Erhitzen von Benzol mit Kaliumjodat und verd. Schwefelsäure im Rohr (PELTZER, *A.* 136, 197). Aus Anilin durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod (GRIESS, *J.* 1866, 447). Aus Phenol $C_6H_5(OH)$ und PJ_3 (SCRUGHAM, *A.* 92, 318). — *Darstellung.* Je 10 g HJO_3, 20 g C_6H_6 und 15 g J werden auf 200—240° erhitzt. Man lässt von Zeit zu Zeit die Gase austreten (KEKULÉ). — Siedep.: 188,2° (cor.) (K.); 190—190,5° (KÖRNER, PATERNÒ, *J.* 1872, 588). Spec. Gew. = 1,833 bei 15° (KEKULÉ), = 1,69 (SCHÜTZENBERGER), = 1,64 bei 15° (LADENBURG, *A.* 159, 255). Wird in alkoholischer Lösung von Natriumamalgam leicht in Benzol übergeführt. Festes Aetzkali ist bei 250° ohne Wirkung.

Dijodbenzol $C_6H_4J_2$. a. o-Dijodbenzol. *Bildung.* Aus o-Jodnitrobenzol durch Ersetzen der NO_2-Gruppe durch Jod (KÖRNER, *J.* 1875, 318). — Krystallisirt leicht und siedet höher als p- oder o-Dijodbenzol.

b. m-Dijodbenzol. *Bildung.* Aus m-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KÖRNER); aus m-Dijodanilin durch Elimination von NH_2 (RUDOLPH, *B.* 11, 81). — Rhombische Tafeln (aus ätherhaltigem Alkohol). Schmelzp.: 40,4°; Siedep.: 284,7° bei 756,5 mm (K.). Schmelzp.: 36,5° (RUDOLPH).

c. p-Dijodbenzol. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzol mit Jod und Jodsäure (KEKULÉ); aus Natriumbenzoat und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER); aus p-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KEKULÉ, *Z.* 1866, 688). — Blättchen. Schmelzp.: 129,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 357). Siedep.: 285° (cor.) (KEKULÉ).

Trijodbenzol a-$C_6H_3J_3$. *Bildung.* Aus Benzol, Jod und Jodsäure (KEKULÉ). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 76°. Sublimirbar.

Chlorjodbenzol C_6H_4ClJ. a. o-Chlorjodbenzol. *Bildung.* Aus o-Chloranilin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2. — Siedep.: 229—230° (BEILSTEIN, KURBATOW); über 233° (KÖRNER). Spec. Gew. = 1,928 bei 24,5° (B., K.).

b. p-Chlorjodbenzol. *Bildung.* Aus p-Chloranilin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2, oder ebenso aus p-Jodanilin durch Einführung von Cl an die Stelle von NH_2 (GRIESS, *J.* 1866, 455). — Große Blätter. Schmelzp.: 56° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 33); Siedep.: 227,6° bei 751,3 mm (KÖRNER, *J.* 1875, 319).

Bromjodbenzol C_6H_4BrJ. a. o-Bromjodbenzol. Flüssig. Siedep.: 257,4° bei 754,4 mm (KÖRNER).

b. m-Bromjodbenzol. *Bildung.* Aus m-Bromanilin oder aus m-Jodanilin (KÖRNER). — Siedep.: 252° bei 754,4 mm. Liefert beim Nitriren zwei Bromjodnitrobenzole.

c. p-Bromjodbenzol. *Bildung.* Aus p-Brom- oder p-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod, resp. Brom (GRIESS, *J.* 1866, 452 und 456). — Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 92°. Siedep.: 251,5° bei 754,4 mm (KÖRNER). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) bildet wesentlich p-Bromnitrobenzol, während o- und m-Bromjodbenzol dadurch in Bromjodnitrobenzol übergehen.

2. Jodderivate des Toluols C_7H_8.

Jodtoluol $C_7H_7J = C_6H_4J.CH_3$. a. o-Jodtoluol. *Bildung.* Aus o-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 347). — Flüssig. Siedep.: 204° (211° i. D. KEKULÉ, *B.* 7, 1007). Spec. Gew. = 1,697 bei 20°. Wird von verd. Salpetersäure zu o-Jodbenzoësäure oxydirt; giebt mit Chlorameisenester und Natrium o-Toluylsäure (KEKULÉ).

b. m-Jodtoluol. *Bildung.* Aus m-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Flüssig. Siedep.: 204°. Spec. Gew. = 1,698 bei 20°. Giebt mit dem Chromsäuregemisch keine Säure.

c. p-Jodtoluol. *Bildung.* Aus p-Toluidin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2 (KÖRNER, *Z.* 1868, 327). — Blättchen. Schmelzp.: 35°; Siedep.: 211,5°. Wird vom Chromsäuregemisch zu p-Jodbenzoësäure oxydirt.

d. Benzyljodid $C_6H_5.CH_2J$. *Bildung.* Aus Benzylalkohol und Jodphosphor (CANNIZZARO, *Gm.* 6, 38). Wird leichter rein erhalten, wenn Chlorbenzyl 3 Wochen lang mit 5 Thln Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) in Berührung bleibt (LIEBEN, *J.* 1869, 425). — *Darstellung.* Aus Benzylchlorid und KJ (V. MEYER, *B.* 10, 311). — Krystallinisch Schmelzp.: 241°. Zersetzt sich völlig beim Sieden. Spec. Gew. = 1,7335 bei 25°. Weni löslich in CS_2 bei 0°. Wirkt äufserst heftig zu Thränen reizend. — Salpetrigsaures Silbe erzeugt Bittermandelöl und Benzoësäure, aber keinen Salpetrigester (RENESSE, *B.* 9, 1454 vrgl. BRUNNER, *B.* 9, 1744).

Chlorjodtoluol C_7H_6ClJ. a. α-Chlorjodtoluol α-$C_6H_3ClJ.CH_3$. *Bildung.* Au α-Chlornitrotoluol durch Ersatz der NO_2-Gruppe durch Jod (WROBLEVSKY, *A.* 168 210). — Flüssig. Siedep.: 242—243°. Spec. Gew. = 1,716 bei 17°. Erstarrt nicht bei —14°

b. β-Chlorjodtoluol β-$C_6H_3ClJ.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Chlornitrotoluol wie di α-Verbindung (WROBLEVSKY). — Siedep.: 240°. Spec. Gew. = 1,770 bei 19,5°. Erstarr bei + 10°.

c. Chlor-o-Jodtoluol $C_6H_3ClJ.CH_3$. *Bildung.* Aus gechlortem o-Toluidin (BEILSTEIN KUHLBERG, *A.* 156, 82). — Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,702 bei 49°.

Bromjodtoluol $C_7H_6BrJ = C_6H_3BrJ.CH_3$. a. m-Brom-o-Jodtoluol (CH_3 : Br : J = 1 : 2 : 3 : (5) (?). *Bildung.* Aus m-Brom-o-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 164). — Siedep.: 260°; spec. Gew. = 2,139 bei 18°.

b. m-Brom-p-Jodtoluol (CH_3 : Br : J = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus m-Brom-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (WROBLEVSKY, *A.* 168, 159). — Siedep.: 265° Spec. Gew. = 2,044 bei 20°. Giebt ein bei 118° schmelzendes Mononitroderivat.

c. p-Jodbenzylbromid p-$C_6H_4J.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Bromiren vom p-Jodtoluol bei 115—150° (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 55). — *Darstellung.* (MABERY, JACKSON, *Am.* 1 103; 2, 205). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78,75°. Sublimirt in Nadeln Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in heifsem, in CS_2, Aether u. s. w.

Dibromjodtoluol $C_7H_5Br_2J = C_6H_2Br_2J.CH_3$ (CH_3 : Br : J : Br = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung* Aus zweifach-gebromtem p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (WROBLEVSKY, *A.* 168, 190); aus m-Brom-m-Nitro-p-Toluidin (CH_3 : Br : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5) durch Austausch von NH_2 gegen Jod und dann von NO_2 gegen Brom (WROBLEVSKY, *A.* 192 209). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 86°; Siedep.: 270°. Giebt ein bei 69° schmelzende Mononitroderivat.

Dibromdijodtoluol $C_7H_4Br_2J_2 = C_6HBr_2J_2.CH_3$ (CH_3 : Br_2 : J_2 = 1 : 3, 5 : 2, 4). *Bildung* Aus nitrirtem Dibromjodtoluol durch Austausch von NO_2 gegen Jod (WROBLEVSKY, *A.* 192, 212). — Prismen. Schmelzp.: 68°. In Alkohol schwer löslich; mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt ein bei 129° schmelzendes Mononitroderivat.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivat des p-Xylols. Tolylenjodid** $C_8H_8J_2$ = p-$C_6H_4(CH_2J)_2$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Tolylenalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127° (GRIMAUX, *Z.* 1870, 395). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 170° unter beginnender Zersetzung. Schwer mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Aether, löslich in siedendem Alkohol und $CHCl_3$.

2. **Derivat des Aethylbenzols** $C_6H_5.C_2H_5$.

Styroljodid $C_8H_8J_2 = C_6H_5.CHJ.CH_2J$. *Bildung.* Beim Schütteln von Styrol mi einer conc. Lösung von Jod in Jodkalium (BERTHELOT, *Bl.* 6, 295; 7, 277). — Krystall Leicht löslich in Aether. Sehr unbeständig. Zersetzt sich rasch in Jod und Metastyro

Die **Cyanderivate** $C_nH_{2n-7}CN$, $C_nH_{2n-8}(CN)_2$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sin als Säurenitrile bei den entsprechenden Säuren beschrieben.

VI. Nitrosoderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Nitrosobenzol $C_6H_5(NO)$ (?). *Bildung.* Wurde bis jetzt nur in Lösung erhalten Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Quecksilberphenyl $Hg(C_6H_5)_2$ in Benzol mi einer Benzollösung von NOBr, NOCl oder am besten $2NOCl.SnCl_4$ (BAEYER, *B.* 7, 1638 $Hg(C_6H_5)_2 + NOBr = C_6H_5(NO) + Hg.C_6H_5Br$. — Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Zinndiphenylchlorid, wobei aber hauptsächlich Zinntriphenylchlorid entsteh $Sn(C_6H_5)_2Cl_2 + N_2O_3 = SnOCl_2 + 2C_6H_5(NO)$ (ARONHEIM, *B.* 12, 510). Destillirt man di

abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasserdampf, so geht eine grüne Flüssigkeit über, von scharfem Geruche, die mit Zinn und Salzsäure Anilin bildet und beim Erwärmen mit essigsaurem Anilin viel Azobenzol $(C_6H_5N)_2$ erzeugt.

VII. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} lösen sich in conc. Salpetersäure unter Bildung von Nitroderivaten. Auf Zusatz von Wasser werden diese ausgefällt. Je concentrirter die Salpetersäure ist, um so leichter und reichlicher erfolgt die Auflösung des Kohlenwasserstoffes. Man wendet daher meist eine Säure vom spec. Gew. = 1,50—1,52 an. In der Kälte entstehen vorzugsweise Mononitroderivate, beim Kochen Dinitroderivate. Zur Darstellung von Trinitroderivaten wendet man ein Gemisch von 1 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und 2 Thln. Vitriolöl an. Je mehr Wasserstoff im Benzol durch Alkoholradikale vertreten ist, um so leichter und weiter geht die Nitrirung. So gelingt es, beim Operiren unter gewöhnlichem Druck im Benzol nur zwei H-Atome zu vertreten, im Toluol lassen sich — aber schwer — drei H-Atome vertreten, vom Xylol C_8H_{10}, Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ u. s. w. werden leicht Trinitroderivate erhalten. Aus diesem Grunde wendet man zur Darstellung von Nitrotoluol oder Nitroxylol eine etwas schwächere Salpetersäure an, als für Nitrobenzol.

Die Mononitroderivate sind mit Wasserdämpfen flüchtig und sieden gröfstentheils unzersetzt. Dinitroderivate sind nicht flüchtig. Diejenigen Dinitroderivate, deren Nitrogruppen benachbart gelagert sind, wechseln beim Kochen mit Natron leicht eine Nitrogruppe gegen OH aus (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1828) $o\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 + NaOH = o\text{-}C_6H_4(NO_2)(OH) + NaNO_2$. Chlor-, Brom- und Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} verhalten sich gegen Salpetersäure fast wie die freien Kohlenwasserstoffe. Die Stellung der neu eintretenden Nitrogruppe ergiebt sich aus dem S. 801 Gesagten. Nitroderivate zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Bromderivate und diese einen höheren als die correspondirenden Chlorderivate (PETERSEN, *B.* 7, 59).

1. Nitroderivate des Benzols C_6H_6.

Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$. *Darstellung.* Bei der Darstellung im Grofsen lässt man in Benzol ein Gemenge von roher Salpetersäure und Vitriolöl einfliefsen. Man wäscht mit Wasser und Alkali und rektificirt. — Gelbe Flüssigkeit. Erstarrt bei +3° zu Nadeln (MITSCHERLICH). Siedep.: 205° bei 730 mm (STÄDELER, *J.* 1865, 409); 209,4° bei 745,4 mm (BRÜHL, *A.* 200, 188). Spec. Gew. = 1,2002 bei 0°, = 1,1866 bei 14,4° (KOPP, *A.* 98, 369). Wird von Chlor und Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. In Gegenwart von Jod oder Antimonchlorid entsteht m-Chlornitrobenzol, neben sehr wenig $p\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$. Beim Erhitzen mit Brom auf 250° entsteht wesentlich Tetrabrombenzol (KEKULÉ, *A.* 137, 169). — Conc. Salzsäure führt bei 245° das Nitrobenzol in Dichloranilin über; Bromwasserstoffsäure erzeugt bei 185—190° Di- und Tribromanilin. Jodwasserstoffsäure reducirt schon bei 104° zu Anilin (BAUMHAUER, *A. Spl.* 7, 204).

Nitrobenzol ist giftig (BACCHETTI, *J.* 1856, 607), seine Homologen aber nicht, weil Letztere (z. B. p-Nitrotoluol) im Organismus zu Säuren oxydirt werden, was beim Nitrobenzol nicht möglich ist (JAFFÉ, *B.* 7, 1673). Seines an Bittermandelöl erinnernden Geruches wegen wird Nitrobenzol in der Parfümerie verwendet („Mirbanessenz").

Verbindung $C_6H_5(NO_2).2CrO_2Cl$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von (1 Thle.) CrO_2Cl_2 mit (3—4 Thln.) Nitrobenzol (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 272). — Braune Masse, giebt mit Wasser Nitrochinon.

Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$. Die m-Struktur des gewöhnlichen Dinitrobenzols ergiebt sich aus seinen verschiedenen Bildungsweisen und ganz bestimmt aus seinem Uebergange in m-Phenylendiamin, über dessen Constitution kein Zweifel sein kann (WURSTER, *B.* 7, 148, 213). m-Dinitrobenzol entsteht, aufser durch Nitriren von Benzol, aus m-Dinitranilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (RUDNEW, *Z.* 1871, 203), aus α und β-m-Dinitrophenol durch Elimination der HO-Gruppe (SALKOWSKY, *A.* 174, 270).

a. o-Dinitrobenzol. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Meta- und wenig Paranitrobenzol, beim Nitriren von Benzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 1372; KÖRNER). — *Darstellung.* Benzol wird in ein Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und rauchender Salpetersäure, ohne abzukühlen, einfliefsen gelassen und dann kurze Zeit gekocht. Man fällt mit Wasser, presst ab und krystallisirt aus Alkohol um. Die Krystalle sind reines $m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$, die Mutterlauge scheidet bei einigem Stehen Krystalle von p-Dinitrobenzol ab, die man durch Um-

krystallisiren aus absolutem Alkohol reinigt. Die Mutterlauge von p-Dinitrobenzol wird destillirt, wobei noch etwas m-Dinitrobenzol ausfällt. Die späteren Krystallisationen reinigt man durch Umkrystallisiren aus 25procentiger Essigsäure (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 870; KÖRNER).

Nadeln (aus Wasser oder Essigsäure) oder monokline Tafeln (aus Alkohol, $CHCl_3$) (BODEWIG). Schmelzp.: 117,9°. 100 Thle. Alkohol (99,4 %) lösen 3,8 Thle. bei 24,8° und 33 Thle. bei Siedehitze (KÖRNER, *J.* 1875, 331). Wenig löslich in heißem Wasser (Unterschied von p-$C_6H_4(NO_2)_2$). Bei der Reduktion entsteht o-Phenylendiamin. Beim Kochen mit Natronlauge wird o-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$ gebildet (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1828); mit alkoholischem Ammoniak entsteht o-Nitranilin (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1155).

b. m-Dinitrobenzol (Gewöhnliches). *Darstellung.* Man löst 1 Vol. Benzol in 2 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), unterstützt gegen Ende der Reaktion die völlige Lösung durch Erwärmen und gießt, nach dem Erkalten, 3,3 Vol. Vitriolöl hinzu. Man kocht auf, lässt erkalten und fällt mit Wasser. Zur Reinigung wird der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 43).

Dünne, rhombische Tafeln (BODEWIG, *J.* 1876, 375). Schmelzp.: 87; 89,9° (KÖRNER *J.* 1875, 331). 100 Thle. Alkohol (von 99,3%) lösen 5,9 Thle. bei 24,6° (KÖRNER). Beim Ersatz der Nitrogruppen durch Brom entsteht m-Dibrombenzol (WURSTER, GRUBENMANN *B.* 7, 416). Beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium entstehen m-Nitranilin und Nithialin $C_{12}H_{16}N_4S_4O$ (s. m-Phenylendiamin). — Giebt mit rothem Blutlaugensalz und Natron etwas (a)- und sehr wenig (v)-m-Dinitrophenol (HEPP, *B.* 13, 2347).

c. p-Dinitrobenzol. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzol (RINNE, ZINCKE, *B* 7, 870). — *Darstellung.* S. o-Dinitrobenzol. — Monokline Nadeln (BODEWIG). Schmelzp. 171—172°. Sublimirt sehr leicht. In kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, schwerer als m-Dinitrobenzol. Geht bei der Reduktion in p-Phenylendiamin über.

s-Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$ ($NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Je 2 g m$C_6H_4(NO_2)_2$ werden mit 20 g eines Gemisches von 2 Vol. krystallisirter, rauchender Schwefelsäure und 1 Vol. höchst conc. Salpetersäure 1 Tag bei 80° und 2—3 Tage bei 130—140° erhitzt (HEPP, *B.* 9, 403). — Blättchen (aus Alkohol); rhombische Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 121—122°. Sublimirt leicht. Wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol, leichter in heißem und in Aether. Etwas löslich in siedendem Wasser. — Verbindet sich direkt mit Kohlenwasserstoffen und Anilin. Die Verbindung mit Anilin ist in kaltem Alkohol unlöslich (Trennung des Tri- vom Dinitrobenzol). Liefert bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz und Soda Pikrinsäure (HEPP, *B.* 13, 2346).

Verbindung mit Benzol $C_6H_6.C_6H_3(NO_2)_3$. Prismen. Verliert schon an der Luft alles Benzol (HEPP, *Bl.* 30, 4).

Chlornitrobenzol $C_6H_4Cl.NO_2$.

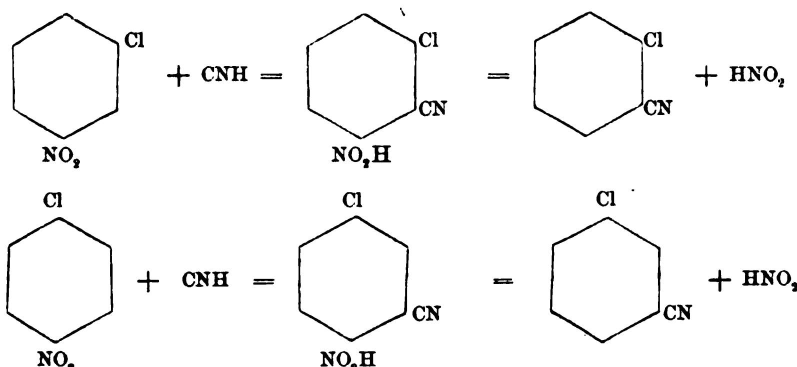
a. o-Chlornitrobenzol. *Bildung.* Entsteht, neben p-$C_6H_4Cl(NO_2)$, beim Nitriren von Chlorbenzol (SOKOLOW, *Z.* 1866, 621); aus m-Chlor-p-Nitroanilin (Schmelzp.: 156—157°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 107). o-Nitrophenol und PCl_5 liefern kleine Mengen o-$C_6H_4Cl(NO_2)$. — *Darstellung.* Die von der Darstellung des p-Chlornitrobenzols herrührenden alkoholischen Mutterlaugen werden concentrirt und im Kältegemisch zum Erstarren gebracht. Es gelingt so aber nicht ein völlig reines Präparat herzustellen, da der Schmelzpunkt sich nur bis auf + 15° erhöhen lässt (JUNGFLEISCH, *J* 1868, 343).

Nadeln. Schmelzp.: 32,5°, Siedep.: 243° (BEILSTEIN, KURBATOW); spec. Gew. = 1,368 bei 22° (flüssig) (JUNGFLEISCH). Giebt beim Erhitzen mit Sodalösung und Natron auf 130° o-Nitrophenol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 231).

b. m-Chlornitrobenzol. *Bildung.* Aus m-Dinitrobenzol durch Auswechseln einer Nitrogruppe gegen Chlor (GRIESS, *J.* 1863, 424; 1866, 457); beim Chloriren von Nitrobenzol in Gegenwart von Jod (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1765). — *Darstellung.* Man versetzt 200 g Nitrobenzol mit 40 g $SbCl_3$, erwärmt das Gemisch und leitet einen raschen Chlorstrom hindurch, bis der Kolben um 68 g zugenommen hat. Dann kühlt man ab, bringt durch Einwerfen eines Krystalls von m-Chlornitrobenzol die Masse zum Erstarren, saugt die flüssigen Theile ab und krystallisirt das Feste einige Male aus Alkohol um (BEILSTEIN, KURBATOW, *A* 182, 102).

Rhombische Krystalle (BODEWIG, *B.* 8, 1621). Schmelzp.: 44,4°; Siedep.: 235,6° (cor.) (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1622). Spec. Gew. = 1,534 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). Leicht löslich in Aether, C_6H_6, heißem Alkohol u. s. w., weniger in kaltem Alkohol. — Durch Eintauchen von geschmolzenem m-$C_6H_4ClNO_2$ in ein Kältegemisch wird der Schmelzpunkt auf 23,7° herabgedrückt (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 766). Beim Erhitzen mit Cyankalium und Alkohol auf 250—270° geht m-Chlornitrobenzol in das Nitril der o-Chlorbenzoësäure über. $C_6H_4Cl(NO_2) + KCN = C_6H_4Cl.CN + KNO_2$ (RICHTER, *B.* 4, 463). Ebenso

entsteht aus p-$C_6H_4ClNO_2$ m-Chlorbenzoësäure. RICHTER (*B.* 8, 1418) erklärt diese Anomalien dadurch, dass zunächst neben der Nitrogruppe sich Blausäure anlagert:



Durch die Gegenwart des Kalis (vom KCy) wird sofort salpetrige Säure gebunden. Im o-Chlornitrobenzol ist aber eine der NO_2-Gruppe benachbarte Stelle bereits besetzt. Daher wird dieser Körper vom Cyankalium nicht angegriffen (RICHTER).

c. p-Chlornitrobenzol. *Bildung.* Entsteht neben o-Chlornitrobenzol beim Lösen von Chlorbenzol in rauchender Salpetersäure (RICHE, *A.* 121, 357); aus p-Nitranilin durch Substitution der NH_2-Gruppe durch Chlor (GRIESS, *J.* 1866, 457); aus p-Nitrophenol und PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230); aus (a-)m-Chlor-o-Nitranilin (NH_2:Cl:NO_2 = 1:3:6) durch Elimination der NH_2-Gruppe (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 105). — *Darstellung.* Man löst Chlorbenzol in kalter, rauchender Salpetersäure, fällt mit Wasser und krystallisirt aus Weingeist um. Das o-Chlornitrobenzol scheidet sich flüssig ab. — Rhombische Blätter. Schmelzp.: 83°; Siedep.: 242° bei 761 mm (JUNGFLEISCH, *J.* 1868, 343), Spec. Gew. = 1,380 bei 22°. Geht beim Erhitzen mit Sodalösung und Natron auf 130° sehr langsam in p-Nitrophenol über (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

Chlordinitrobenzol $C_6H_3Cl(NO_2)_2$. 1. Unsymmetrisches a-Chlor-o-Dinitrobenzol (Cl:NO_2:NO_2 = 1:3:4). *Bildung.* Durch Nitriren von m-Chlornitrobenzol. Existirt in 4 Modifikationen (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 760). — *Darstellung.* Je 40 g m-$C_6H_4Cl(NO_2)$ werden mit 200 g rauchender Salpetersäure und 200 g Vitriolöl erwärmt und nach beendeter Reaktion 25 Min. lang gekocht. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Es scheidet sich die α-Modifikation aus. — α-Chlor-o-Dinitrobenzol krystallisirt aus Aether in großen monoklinen Säulen. Mit der Zeit, schneller durch Reiben oder Drücken, sofort beim Erhitzen auf 36,3° geht es in die γ-Modifikation über.

β-Chlor-o-Dinitrobenzol. β-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ entsteht beim Schmelzen von α-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ bei 39—40° und Erkalten. Es schmilzt bei 37,1° und bildet ebenfalls monokline Prismen. Es geht nach 4 Wochen völlig in die γ-Form über; rascher erfolgt dies beim Erhitzen auf 37,1°.

γ-Chlor-o-Dinitrobenzol. Wird das in Salpetersäure gelöste m-Chlornitrobenzol durch Wasser gefällt, so scheiden sich aus der wässrigen Lösung lange Nadeln der γ-Modifikation aus. Dieselbe entsteht auch aus der α- und β-Modifikation. Sie krystallisirt aus Aether in kleinen flachen (rhombischen?) Nadeln. Schmelzp.: 38,8°.

Die vierte Modifikation des Chlor-o-Dinitrobenzols ist flüssig. Sie geht durch Stehen auch in die γ-Form über.

Beim Kochen von Chlor-o-Dinitrobenzol mit Natronlauge entsteht (a-)m-Chlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 38—39°), alkoholisches Ammoniak erzeugt Chlornitranilin (NH_2:Cl:NO_2 = 1:3:6).

2. Unsymmetrisches (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol (Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4). *Bildung.* Beim Behandeln von p- oder o-Chlornitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure (JUNGFLEISCH, *J.* 1868, 345); aus m-Dinitrophenol und PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 232; CLEMM, *Z.* 1870, 274). — Große rhombische Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 425). Schmelzp.: 50°; siedet bei 315° unter schwacher Zersetzung. Spec. Gew. = 1,697 bei 22°. Geht beim Kochen mit Soda in *m*-Dinitrophenol und mit Ammoniak in *m*-Dinitroanilin über (E., L.)

3. Benachbartes (v-)Chlor-m-Dinitrobenzol (Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:6)(?). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Salpetersäure, neben a$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (JUNGFLEISCH). Man fällt mit Wasser, wäscht mit Wasser, dann mit kochendem Weingeist und

krystallisirt aus kaltem Aether um. — Rhombische Prismen (BODEWIG). Schmelzp.: 42°. Siedep.: 315°. Spec. Gew. = 1,6867 bei 16,5°. Kaum löslich in kaltem Weingeist. In Aether, C_6H_6 oder CS_2 leichter löslich als a-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$. Durch Berührung mit einem Krystall von a-Chlor-m-Dinitrobenzol geht v-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ in a-Chlor-m-Dinitrobenzol über.

Chlortrinitrobenzol (Pikrylchlorid) $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (Cl:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6). *Bildung.* Aus Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ und PCl_5 (PISANI, *A.* 92, 326). — *Darstellung.* 100 g trockne Pikrinsäure werden mit 200 g PCl_5 gelinde erwärmt und zuletzt einige Zeit zum Sieden erhitzt. Man destillirt das meiste $POCl_3$ ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und dann mit Aether, und krystallisirt aus Alkohol oder Ligroïn um (CLEMM, *J. pr.* [2] 1, 145). — Bernsteingelbe, monokline Tafeln (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 394); fast farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol. Beim Kochen mit Soda geht es in Pikrinsäure über, von Ammoniak wird es in Trinitroanilin übergeführt; mit Aetzkali und Alkoholen entstehen Pikrinsäureäther. Verbindet sich zu gleichen Molekülen mit Naphtalin und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 380).

Verbindung mit Benzol $C_6H_2Cl(NO_2)_3 + C_6H_6$. Grofse, blassgelbe Säulen, die an der Luft äufserst rasch verwittern (MERTENS, *B.* 11, 844).

Dichlornitrobenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$.

a. o-Dichlornitrobenzol (Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 (oder 6). *Bildung.* Durch Lösen von o-Dichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und Fällen mit Wasser wird ein halbflüssiges Gemenge erhalten, das man absaugt. Der feste Theil wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das abgesogene Oel hat ebenfalls die Zusammensetzung des Dichlornitrobenzols und repräsentirt vielleicht die isomere Form (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176. 41). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 43°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210° in Chlornitroanilin (Schmelzp.: 104—105°) über.

b. (a-)m-Dichlornitrobenzol (Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Dichlorbenzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 97). — *Darstellung.* Man wendet ein Gemisch von 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) und 1 Thl. Wasser an (KÖRNER, *J.* 1875, 323). — Lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 33°. Wird von Zinnchlorür in m-Dichloranilin übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210° entsteht m-Chlor-o-Nitroanilin (Cl : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4) (Schmelzp.: 124—125°). Sodalösung ist bei 290° ohne Wirkung, mit alkoholischem Natron entsteht aber schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlornitrophenoläther $C_6H_3Cl(NO_2).OC_2H_5$.

c. Symmetrisches m-Dichlornitrobenzol (Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus nitrirtem m-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6) (KÖRNER, *J.* 1875, 323; WITT, *B.* 7, 1604) oder aus zweifach gechlortem p-Nitroanilin (NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 4 : 2 : 6) (WITT, *B.* 8, 143) durch Elimination der NH_2-Gruppe. — Lange dünne Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 65,4°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Alkoholisches Ammoniak ist ohne Wirkung. Zinnchlorür reducirt zu o-Dichloranilin.

d. p-Dichlornitrobenzol (Cl : Cl : NO_2 = 1 : 4 : 3). *Bildung.* Beim Lösen von p-Dichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (JUNGFLEISCH). Entsteht in kleiner Menge beim Chloriren von m-Nitrobenzol, in Gegenwart von $SbCl_5$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 103). — Trikline Krystalle (aus CS_2) (BODEWIG, *J.* 1877, 424). Schmelzp.: 54,5°. Siedep.: 266°. Spec. Gew. = 1,669 bei 22° (J.). Wenig löslich in kaltem Weingeist, reichlich in heifsem oder in CS_2,C_6H_6. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in p-Chlor-o-Nitroanilin (Schmelzp.: 115°) und von alkoholischem Kali in p-Chlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 86°) übergeführt.

Dichlordinitrobenzol $C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$. a. p-Dichlordinitrobenzol (Cl:Cl:NO_2:NO_2 = 1 : 4 : 2 : 6). *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Dichlorbenzol mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei (α- und β-)Dichlordinitrobenzole, welche man durch Alkohol trennt. α-$C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$ ist darin weniger löslich (JUNGFLEISCH). — Kleine, monokline Blättchen (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 104° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 234). Siedet unter schwacher Zersetzung bei 312°. Spec. Gew. = 1,7103 bei 16° (J.). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, leichter in heifsem. — Geht beim Kochen mit Soda in Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80°) über (E., L.).

b. β-p-Dichlordinitrobenzol (Cl:Cl:NO_2:NO_2 = 1:4:2:3 oder 5). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der α-Modification, beim Nitriren von p-Dichlorbenzol (JUNGFLEISCH). — Monokline Nadeln (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 101° (ENGELHARDT, LATSCHINOW). Siedep.: 318°; spec. Gew. = 1,6945 bei 16° (J.). Beim Kochen mit Soda entsteht Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 70°). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird Dichlornitranilin (Schmelzp.: 66,4°) gebildet (KÖRNER, *J.* 1875, 325).

c. m-Dichlordinitrobenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dichlorbenzol mit

Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 223). — Grofse, schwach grünlichgelbe Prismen. Schmelzp.: 103°. Giebt mit Kalilösung ein Chlordinitrophenol.

Trichlornitrobenzol $C_6H_2Cl_3(NO_2)$. 1. Aus **a-Trichlorbenzol**. *α*. Symmetrisches Trichlornitrobenzol ($Cl_3:NO_2 = 1:2:4:5$). *Bildung*. Beim Kochen von a-Trichlorbenzol mit rauchender Salpetersäure (LESIMPLE, *A.* 137, 123; vgl. VOHL, *Z.* 1867, 122). — Schiefrhombische Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 57°; Siedep.: 288°: spec. Gew. = 1,790 bei 22° (JUNGFLEISCH). Wenig löslich in kaltem Weingeist. Wird von Zinnchlorür zu Trichloranilin reducirt. — Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, Dichlornitroanilin.

β. Benachbartes Trichlornitrobenzol ($Cl:Cl:Cl:NO_2 = 1:2:4:3$). *Bildung*. Aus Dichlornitroanilin ($NH_2:NO_2:Cl:Cl = 1:2:3:6$) (Schmelzp.: 67—68°), durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 232). — Nadeln. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Beim Ersatz der NO_2-Gruppe durch Chlor wird benachbartes Tetrachlorbenzol erzeugt.

2. Aus **s-Trichlorbenzol** ($Cl:NO_2:Cl:Cl = 1:2:3:5$). *Bildung*. Beim Lösen von s-Trichlorbenzol in Salpetersäure. (Spec. Gew. = 1,52). (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 233). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sehr leicht in Ligroïn und CS_2. — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 230° Chlornitrophenylendiamin.

3. Aus **v-Trichlorbenzol** ($Cl_3:NO_2 = 1:2:3:4$). *Bildung*. Beim Lösen von v-Trichlorbenzol in Salpetersäure. (Spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 235). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in CS_2, schwer in Alkohol. Geht bei der Reduktion in v-Trichloranilin über (Schmelzp.: 67,5°). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210° Dichlornitroanilin ($Cl:Cl:NH_2:NO_2 = 1:2:3:4$) (Schmelzp.: 162—163°).

Trichlordinitrobenzol $C_6HCl_3(NO_2)_2$. *Bildung*. Durch mehrstündiges Erhitzen von a-Trichlorbenzol mit Salpeterschwefelsäure (JUNGFLEISCH). — Hellgelbe, nadelförmige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103,5°; Siedep.: 335°; spec. Gew. = 1,850 bei 25°. Unlöslich in kaltem Alkohol.

Tetrachlornitrobenzol $C_6HCl_4(NO_2)$. 1. Aus **symmetrischem Tetrachlorbenzol** ($Cl_4:NO_2 = 1:2:4:5:6$). *Bildung*. Beim Kochen von s-$C_6H_2Cl_4$ mit rauchender Salpetersäure (JUNGFLEISCH), neben etwas Chloranil (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 236). — Trikline Krystalle (aus CS_2) oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°; siedet unter starker Zersetzung bei 304°. Spec. Gew. = 1,744 bei 25°. Unlöslich in kaltem Weingeist. Wird von Zinnchlorür zu Tetrachloranilin reducirt.

2. Aus **a-Tetrachlorbenzol** ($Cl_4:NO_2 = 1:3:4:5:2$). *Bildung*. Aus a-$C_6H_2Cl_4$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 238). — Nadeln. Schmelzp.: 21—22°. Leicht löslich in CS_2, C_6H_6 und in heifsem Weingeist.

3. Aus **v-Tetrachlorbenzol** ($Cl_4:NO_2 = 1:2:3:4:5$). *Bildung*. Beim Lösen von v-$C_6H_2Cl_4$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 239). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 64,5°. In Alkohol schwer löslich.

Pentachlornitrobenzol $C_6Cl_5(NO_2)$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Pentachlorbenzol mit rauchender Salpetersäure (JUNGFLEISCH). — Feine Nadeln (aus Weingeist), monokline Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 146°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 328°. Spec. Gew. = 1,718 bei 25°. Unlöslich in kaltem Weingeist.

Bromnitrobenzol $C_6H_4Br(NO_2)$. a. o-Bromnitrobenzol. *Bildung*. Entsteht in kleiner Menge, neben p-$C_6H_4Br(NO_2)$, beim Nitriren von Brombenzol (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 316). — *Darstellung*. Man löst Brombenzol in auf 90—95° erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,59) (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 114), fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um, worin o-$C_6H_4Br(NO_2)$ viel löslicher ist als die p-Verbindung.

Lange, schwach gelbliche, spiefsige Krystalle. Schmelzp.: 41—41,5°; Siedep.: 261° (i. D.). (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1179). Schmelzp.: 43,1° (KÖRNER). Geht beim Erhitzen mit Kalilauge, im Rohr, in o-Nitrophenol über (RICHTER). Wird von Zinnchlorür zu o-Bromanilin reducirt (HÜBNER, ALSBERG). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180—190° o-Nitranilin (W., Z.) Löst sich augenblicklich in dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure (Unterschied und Trennung des o-$C_6H_4BrNO_2$ vom p-Derivat, das in rauchender Schwefelsäure unlöslich ist (KÖRNER, *J.* 1875, 321).

b. m-Bromnitrobenzol. *Bildung*. Aus m-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Br (GRIESS, *J.* 1863, 423); aus p-Brom-o-Nitroanilin durch Elimination von NH_2 (WURSTER, *B.* 6, 1543). Die letztere Reaktion eignet sich zur Darstellung von m-$C_6H_4Br(NO_2)$ (WURSTER, GRUBENMANN, *B.* 7, 416). — Hellgelbe Krystallblätter (Rhombische Krystalle, BODEWIG, *J.* 1877, 423). Schmelzp.: 56,4° (KÖRNER). Siedep.: 256,5° (i. D.) (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Wird von Kalilauge und alkoholischem Ammoniak kaum angegriffen (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 87[illegible]

c. p-Bromnitrobenzol. *Bildung.* Entsteht, neben o-$C_6H_4BrNO_2$, beim Lösen von Brombenzol in rauchender Salpetersäure (COUPER, *A.* 104, 226); aus p-Nitranilin durch Ersatz von NH_2 durch Br (GRIESS, *J.* 1863, 423); aus Bromnitranilin (Schmelzp.: 151°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (WURSTER, *B.* 6, 1544). — Nadeln. Schmelzp.: 125,6 (KEKULÉ, *A.* 137, 167); 126—127°, Siedep.: 255—256° (i. D.) (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1175). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischen Ammoniak auf 180° p-Nitranilin (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 114). Beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr entsteht p-Nitrophenol und beim Erhitzen mit KCy und Alkohol auf 180—200° m-Brombenzoësäurenitril (RICHTER, *B.* 4, 460). — Wird p-Bromnitrobenzol mit Brom auf 200—250° erhitzt, so entstehen p-Dibrombenzol, a-Tribrombenzol und s-Tetrabrombenzol (ADOR, RILLIET, *J.* 1876, 370).

Bromdinitrobenzol $C_6H_3Br(NO_2)_2$. a. Brom-o-Dinitrobenzol (NO_2:NO_2:Br = 1:2:4). Beim Erhitzen von m-Bromnitrobenzol mit einem großen Ueberschuss an Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 332). Beim Umkrystallisiren des durch Wasser gefällten Produktes aus Alkohol scheidet sich zunächst in beschränkter Menge ein anderes Bromdinitrobenzol ab, das in kleinen Blättchen krystallisirt. Die Mutterlauge davon scheidet bei niederer Temperatur große Tafeln von o-Bromdinitrobenzol aus. — Nadelförmige Prismen (aus Alkohol), große monokline (BODEWIG, *J.* 1877, 424) Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 59,4°. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 180° in Bromnitranilin (NO_2:NH_2:Br = 1:2:4) (Schmelzp.: 151,4°) übergeführt. — Beim Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,135) entsteht das Bromnitrophenol (NO_2 : OH : Br = 1 : 2 : 4), neben wenig des isomeren (OH : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4) (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1159).

b. Bromdinitrobenzol aus o-Dibrombenzol. *Bildung.* Das bei 158° schmelzende o-Dibromdinitrobenzol wird mit alkoholischem Ammoniak bei 100° in Bromdinitranilin umgewandelt und Letzteres mit Amylnitrit behandelt (AUSTEN, *B.* 8, 1183). — Schmelzp.: 87°. Wird von Ammoniak nicht angegriffen.

c. Brom-m-Dinitrobenzol (Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Nitriren von Brombenzol mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (KEKULÉ, *A.* 137, 167). Beim Nitriren in der Wärme entsteht daneben in geringer Menge ein zweites Bromdinitrobenzol (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 117). — Große gelbe Krystalle. Schmelzp.: 72° (K.). Geht beim Erhitzen mit Kalilauge in m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 113—114°) und mit alkoholischem Ammoniak in m-Dinitranilin über (CLEMM, *J.* 1870, 523). Wird von Zinn und Salzsäure zu m-Phenylendiamin reducirt (ZINCKE, SINTENIS, *B.* 5, 791). — Verhalten: AUSTEN, *J.* 1876, 383). — Verbindung mit Benzol. $2C_6H_3(NO_2)_2Br.C_6H_6$. Flache Tafeln. Schmelzp.: 65°. Verliert an der Luft bald alles Benzol (SPIEGELBERG, *A.* 197, 259).

Dibromnitrobenzol $C_6H_3Br_2(NO_2)$. a. o-Dibromnitrobenzol (Br : Br : NO_2 = 1:2:4). *Bildung.* Beim Lösen von o-$C_6H_4Br_2$ in rauchender Salpetersäure (RIESE, *A.* 164, 179). — Hellgelbe, monokline Tafeln (GROTH, *B.* 7, 1563) oder Nadeln. Schmelzp.: 58°; Siedep.: 296° (cor.).

b. (a-)m-Dibromnitrobenzol (Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Dibrombenzol (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 176). — Trikline Krystalle (GROTH), Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 61,6° (KÖRNER). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium auf 250° das Nitril der Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 208—209°) (RICHTER, *B.* 8, 1423). — Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

c. (s-)m-Dibromnitrobenzol (Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus Dibrom-p-Nitroanilin oder Dibrom-o-Nitranilin und Salpetrigäther (KÖRNER, *J.* 1875, 307). — Sehr lange, dünne Blätter. Monokline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 424). Schmelzp.: 104,5°. Wird durch Reduktion in symmetrisches Dibromanilin übergeführt.

d. (v-)m-Dibromnitrobenzol (Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 2). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von m-Dibrombenzol (neben der isomeren Verbindung) (Schmelzp.: 61,6°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (in der Wärme) (KÖRNER, *J.* 1875, 306). — Krystalle. Schmelzp.: 82,6°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° in Nitrophenylendiamin über.

e. p-Dibromnitrobenzol (Br : Br:NO_2 = 1:4:2). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dibrombenzol (RICHE, BÉRARD, *A.* 133, 52). — Blättchen oder abgeplattete Nadeln, Schmelzp.: 84° (KEKULÉ, *A.* 137, 168); 85,4° (KÖRNER). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200—210° wird Bromnitranilin (NH_2 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4) gebildet (MEYER, WURSTER, *B.* 5, 632). Von Zinn und Salzsäure wird es in p-Dibromanilin (Schmelzp.: 51°) übergeführt. — Mit alkoholischem Cyankalium entsteht bei 120 bis 140° das Nitril der Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 151—152°) (RICHTER, *B.* 8, 1422).

Dibromdinitrobenzol $C_6H_2Br_2(NO_2)_2$. 1. α-o-Dibromdinitrobenzol (Br : Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Bei 3stündigem Kochen von o-Dibrombenzol mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei o-Dibromdinitrobenzole, welche man durch Eisessig

trennt, worin die α-Verbindung schwerer löslich ist (AUSTEN, *B.* 8, 1182). — Zolllange Nadeln. Schmelzp: 158°. Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak Bromdinitranilin.

2. β-o-Dibromdinitrobenzol. *Bildung.* S. die α-Verbindung. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 120°.

3. m-Dibromdinitrobenzol. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von m-Dibromnitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure auf 100° (KÖRNER, *J.* 1875, 333). — Grünlichgelbe, lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 117,4°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge Bromdinitrophenol (Schmelzpunkt: 91,5°).

4. Das benachbarte m-Dibromnitrobenzol giebt mit Salpeterschwefelsäure ein besonderes Dibromdinitrobenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 307).

5. α-p-Dibromnitrobenzol ($Br:NO_2:NO_2:Br = 1:2:3:4$) (?). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dibrombenzol entstehen zwei isomere Dibromdinitrobenzole (AUSTEN, *B.* 9, 621). — *Darstellung.* Man löst je 250 g $p\text{-}C_6H_4Br_2$ in einem Gemisch von 800 g rauchender Salpetersäure und dem gleichen Volumen Vitriolöl und kocht 3 Stunden lang. Die mit H_2O gefällte Masse löst man in 500 g Eisessig und filtrirt nach 20 stündigem Stehen ab. In Lösung bleibt $\beta\text{-}C_6H_2Br_2(NO_2)_2$. Das Ungelöste wird wiederholt aus CS_2 und dann aus Eisessig krystallisirt. — Kleine Nadeln. Leicht löslich in heißem absoluten Alkohol. Schmelzp.: 159°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° in p-Dibromnitranilin (Schmelzp.: 75°) über.

6. β-p-Dibromdinitrobenzol ($Br:NO_2:NO_2:Br = 1:2:6:4$). *Bildung.* Siehe die α-Verbindung (AUSTEN, *B.* 9, 918). — Dicke Nadeln. Schmelzp.: 99—100°. Sehr löslich in Eisessig, Alkohol und CS_2. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° p-Bromdinitranilin (Schmelzp.: 160°) und mit Kaliumnitrit p-Bromdinitrophenol.

Tribromnitrobenzol. $C_6H_2Br_3(NO_2)$. 1. (s-)Nitro-a-Tribrombenzol ($Br_3:NO_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Beim Erwärmen von a-Tribrombenzol mit rauchender Salpetersäure (MAYER, *A.* 137, 226). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2 und heißem Alkohol. Schmelzp.: 93,5° (KÖRNER, *J.* 1875, 313). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100—120° Bromnitro-p-Phenylendiamin ($NH_2:Br:NH_2:NO_2 = 1.3:4:6$).

2. (v-)a-Tribrombenzol (KÖRNER) ($Br_3:NO_2 = 1:3:4:2$). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von a-Tribrombenzol und bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol in der Mutterlauge (KÖRNER *J.* 1875, 314). — Rhombische Tafeln oder Prismen (aus Aetheralkohol). Schmilzt nicht bei 187°. In Alkohol weniger löslich als die isomere Verbindung Nr. 1.

3. (a-)Nitro-a-Tribrombenzol ($Br_3:NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Aus Tribrom-o-Nitranilin ($Br:Br:NH_2:NO = 1:3:4:5$) (Schmelzp.: 127,3°) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (KÖRNER, *J.* 1875, 313). Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Essigsäure. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 119,5°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140° wieder das ursprüngliche Dibrom-o-Nitranilin.

4. Nitro-s-Tribrombenzol ($Br_3:NO_2 = 1:3:5:2$). *Bildung.* Beim Kochen von s-Tribrombenzol mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,534 (JACKSON, *B.* 8, 1172) (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1821). Nach RICHTER (*B.* 8, 1426) erhält man das Mononitroderivat wenn man $C_6H_3Br_3$ mit etwas Eisessig übergießt und dann mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) kocht. Es entsteht ferner aus Tribrom-m-Nitranilin ($NH_2:Br:NO_2:Br:Br = 1:2:3:4:6$) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KÖRNER, *J.* 1875, 312). — Monokline Prismen (aus $CHCl_3$), Prismen oder Tafeln (aus Aetheralkohol oder Eisessig) (PANEBIANCO, *J.* 1879, 387). Schmelzp.: 125,1°. Siedep.: 177° bei 11 mm (K.). In kochendem Alkohol schwer löslich, etwas löslich in Eisessig, leicht in Aether. Wird von Zinn und Salzsäure zu gewöhnlichem Tribromanilin (Schmelzp.: 118°) reducirt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak liefert es Bromnitro-m-Phenylendiamin ($NH_2:NO_2:NH_2:Br. = 1:2:3:5$). Alkoholisches Cyankalium giebt selbst bei 250° kein Säurenitril (R.).

5. Nitro-v-Tribrombenzol ($Br_3:NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Aus Dibrom-p-Nitranilin ($NH_2:Br:NO_2:Br = 1:2:4:6$) (Schmelzp.: 202,5°) durch Austausch von NH_2 gegen Br oder aus Tribrom-o-Nitranilin ($NH_2:NO_2:Br_3:1:2:4:5:6$) (Schmelzp.: 161,4°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KÖRNER, *J.* 1875, 314). — Große Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 112°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt beim Reduciren ein Tribromanilin und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° Dibrom-p-Nitranilin (Schmelzp.: 202,5°).

Tribromdinitrobenzol $C_6HBr_3(NO_2)_2$. 1. a-Tribromdinitrobenzol ($Br_3:NO_2:NO_2 = 1:2:4:3:5$) (?). *Bildung.* Aus a-Tribrombenzol und Salpeterschwefelsäure (MAYER, *A.* 137, 226). — Gelbliche monokline Schuppen (PANEBIANCO, *J.* 1879, 388). Schmelzp.: 135,5° (KÖRNER, *J.* 1875, 313). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht

in heifsem, in Aether, und CS_2. Wird von alkoholischem Ammoniak in Bromdinitrophenylendiamin übergeführt.

2. s-Tribromdinitrobenzol ($Br_3 : NO_2 : NO_2 = 1:3:5:2:6$). *Bildung.* Aus s-Tribrombenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (KÖRNER, *J.* 1875, 317). — *Darstellung.* Man kocht Nitro-s-Tribrombenzol (1 Thl.) mit (20 Thln.) eines Gemisches gleicher Theile rauchender Salpetersäure und krystallisirter, rauchender Schwefelsäure (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1821). — Nadeln (JACKSON, *B.* 8, 1173). Schmelzp.: 192° (K.).

Tetrabromnitrobenzol $C_6HBr_4(NO_2)$ ($Br_4 : NO_2 = 1:3:4:5:2$). *Bildung.* Aus a-Tetrabrombenzol und Salpetersäure von spec. Gew. = 1,50 (MAYER, *A.* 137, 228; RICHTER, *B.* 8, 1427). — Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol), die beim Stehen in Blättchen übergehen und dann bei 96° schmelzen. Wird die geschmolzene Substanz rasch abgekühlt, so zeigt sie den Schmelzpunkt 60°. Nach einer Stunde ist sie aber wieder in die constant bei 96° schmelzenden Modifikation übergegangen (RICHTER; vrgl. LANGFURTH, *A.* 191, 202). Wird von alkoholischem Cyankalium nicht angegriffen (RICHTER, *B.* 8, 1424).

a-Tetrabromdinitrobenzol $C_6Br_4(NO_2)_2 = Br(NO_2)BrBrBr(NO_2)$ (nach WROBLEVSKY's Bezeichnung). *Bildung.* Aus a-Tetrabrombenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (RICHTER, *B.* 8, 1427). — Krystallpulver (aus Alkohol), monokline Prismen (aus Benzol) (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzpunkt: 227—228°.

Chlorbromnitrobenzol $C_6H_3ClBr(NO_2)$. 1. Nitro-m-Chlorbrombenzol ($Br:Cl:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Chlorbrombenzol entsteht wahrscheinlich ein Gemenge von $Br:Cl:NO_2 = 1:3:4$ und $1:3:6$ (KÖRNER, *J.* 1875, 325).

2. Nitro-m-Chlorbrombenzol ($Br:Cl:NO_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Aus (a-)m-Chlor-o-Nitranilin (Schmelzp.: 123,2°) durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Brom (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Schwach grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 49,5°. In Alkohol sehr löslich. Regenerirt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° das m-Chlornitranilin.

3. s-Chlorbromnitrobenzol ($Br:Cl:NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus Chlorbromnitranilin ($NH_2 : NO_2 : Cl : Br = 1:2:4:6$) (Schmelzp.: 106,4°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Lange, schmale Blätter. Schmelzp.: 82,5°.

4. p-Chlorbromnitrobenzol ($Br:NO_2:Cl: = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Chlorbrombenzol und Salpetersäure (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Krystalle. Schmelzp.: 68,6°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak p-Bromnitroanilin (?).

Jodnitrobenzol $C_6H_4J(NO_2)$. 1. o-Jodnitrobenzol. *Bildung.* Entsteht, neben p-Jodnitrobenzol, beim Lösen von Jodbenzol in Salpetersäure (KÖRNER, *J.* 1875, 320). Es bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol in der Mutterlauge. — Lange, flache, citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 49,4°. Leicht löslich in schwach erwärmtem Alkohol. Giebt bei der Reduktion Anilin und nur wenig o-Jodanilin.

2. m-Jodnitrobenzol. *Bildung.* Aus m-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (GRIESS, *Z.* 1866, 218). — Monokline Blättchen (PANEBIANCO, *J.* 1879, 388). Schmelzp.: 34° (G.); 36° (KÖRNER). Siedep.: gegen 280°. — SCHÜTZENBERGER und SENGENWALD (*J.* 1862, 251) erhielten beim Erhitzen von m-nitrobenzoësaurem Natrium mit Chlorjod ein flüssiges (also offenbar unreines), bei 290° siedendes Jodnitrobenzol.

3. p-Jodnitrobenzol. *Bildung.* Aus Jodbenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (KEKULÉ, *A.* 137, 168); aus p-Nitranilin durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod (GRIESS, *Z.* 1866, 218). — Schwachgelbe Nadeln. Schmelzp.: 171,5°.

Joddinitrobenzol $C_6H_3J(NO_2)_2$. 1. Jod-m-Dinitrobenzol ($J:NO_2:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus p-Jodnitrobenzol und Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 322). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 88,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge in m-Dinitrophenol über. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak entsteht m-Dinitranilin. Die entsprechende Chlorverbindung $C_6H_3Cl(1)(NO_2)(2)(NO_2)(4)$ wird von kaltem alkoholischen Ammoniak schon in 24 Stunden völlig zerlegt, die correspondirende Bromverbindung erst in 8 Tagen, das Jod-m-Dinitrobenzol bleibt aber auch bei monatelanger Einwirkung theilweise unverändert.

2. v-Jod-m-Dinitrobenzol ($J:NO_2:NO_2 = 1:2:6$). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge (6—7%), neben m-Dinitrobenzol, beim Behandeln von o-Jodnitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 322). — Tief orangegelbe rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113,7°. In Alkohol sehr viel leichter löslich als die isomere Verbindung. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dinitranilin (Schmelzp.: 137,8°).

m-Dijodnitrobenzol $C_6H_3J_2(NO_2)$ ($J:J:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus m-Dijodbenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (KÖRNER, *J.* 1875, 325). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 168,4°. Wenig löslich in Aether, sehr schwer in kaltem Alkohol. Giebt

beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Jodnitroanilin ($J : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$). — p-Dijodbenzol giebt beim Nitriren nur p-$C_6H_4J(NO_2)$.

Chlorjodnitrobenzol $C_6H_3ClJ(NO_2)$. 1. m-Chlorjod-Nitrobenzol ($Cl : J : NO_2 = 1 : 3 : 6$)(?). *Bildung*. Beim Nitriren von m-Chlorjodbenzol (KÖRNER, *J*. 1875, 328). —

2. m-Jod-p-Chlornitrobenzol ($Cl : J : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung*. Aus m-Chlornitroanilin (Schmelzp.: 123,2°) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KÖRNER, *J*. 1875, 328). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 63,4°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

3. p-Chlorjodnitrobenzol ($Cl : NO_2 : J = 1 : 3 : 4$). *Bildung*. Aus p-Chlornitroanilin (Schmelzp.: 116,4°) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KÖRNER). — Nadeln. Schmelzp.: 63,3°. — Durch Nitriren von in viel Eisessig gelöstem p-Chlorjodbenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ensteht wahrscheinlich eine isomere Verbindung.

Bromjodnitrobenzol $C_6H_3BrJ(NO_2)$ (KÖRNER, *J*. 1875, 329). 1. o-Bromjodnitrobenzol ($Br : J : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung*. Beim Nitriren von o-Bromjodbenzol oder aus o-Bromnitroanilin (Schmelzp.: 104,5°) durch Auswechselung von NH_2 gegen Jod. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 106°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° o-Bromnitroanilin.

2. (a)-m-Bromjodnitrobenzol ($Br : J : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung*. Aus (a-)m-Brom-o-Nitranilin (Schmelzp.: 151,4°). Durch Austausch von NH_2 gegen Jod. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 83,5°. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° wieder das Bromnitranilin (Schmelzp.: 151,4°).

3. m-Bromjodnitrobenzol ($Br. : J : NO_2 = 1 : 3 : 6$)(?). *Bildung*. Entsteht, neben der folgenden Verbindung, beim Lösen von m-Bromjodbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54). — Citronengelbe Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 126,8°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak m-Jodnitroanilin.

4. m-Bromjodnitrobenzol ($Br : J : NO_2 = 1 : 3 : 2$)(?). *Bildung*. Beim Nitriren von m-C_6H_4JBr, neben der isomeren Verbindung (No. 3). Beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol bleibt es in der Mutterlauge. — Nadeln.

5. p-Bromjodnitrobenzol ($Br : NO_2 : J = 1 : 3 : 4$). *Bildung*. Aus p-Brom-o-Nitroanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod. — Schmelzp.: 90,4°.

2. Nitroderivate des Toluols C_7H_8.

Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2).CH_3$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A*. 155, 1).

1. o-Nitrotoluol. *Bildung*. Beim Nitriren von Toluol. Rein erhält man o-Nitrotoluol aus gewöhnlichem m-Dinitrotoluol, indem man dieses durch partielle Reduktion in o-Nitro-p-Toluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$) überführt und Letzteres mit Salpetrigäther behandelt (B., K.). Es entsteht ferner aus nitrirtem m-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A*. 158, 348). — Flüssig, erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 223° (KEKULÉ, *Z*. 1867, 225); spec. Gew. = 1,163 bei 23,5°. Wird vom Chromsäuregemisch nicht in eine Säure übergeführt. — Brom in auf 170° erhitztes o-Nitrotoluol getröpfelt, erzeugt Dibrom-o-Amidobenzoësäure.

2. m-Nitrotoluol. *Bildung*. Aus nitrirtem p- oder o-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (B., K. *A*. 158, 346). Entsteht in geringer Menge (1—2%) beim Nitriren von Toluol (MONNET, REVERDIN, NÖLTING, *B*. 12, 443). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 16°. Siedep.: 230—231°. Spec. Gew. = 1,168 bei 22°. Wird vom Chromsäuregemisch leicht zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Verbindung $C_7H_7(NO_2).2CrO_2Cl$. *Bildung*. Beim Erwärmen von rohem Nitrotoluol mit $CrO_2.Cl_2$ (ETARD, *A. ch*. (5) 22, 275). — Giebt mit Wasser Nitrotoluchinon.

3. p-Nitrotoluol. *Bildung*. Entsteht, neben o-Nitrotoluol, beim Lösen von Toluol in Salpetersäure (ROSENSTIEHL, *Z*. 1869, 190). — *Darstellung*. Man giefst tropfenweise Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) in kalt gehaltenes Toluol, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht, fällt mit Wasser und schüttelt das gefällte Oel mit Ammoniak. Hierauf wird fraktionirt und das von 230° an Uebergehende getrennt aufgefangen. Es erstarrt im Kältegemisch und kann durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die flüssigen Antheile geben bei wiederholtem Fraktioniren bei 222—223° siedendes o-Nitrotoluol (B., K.).

Grofse dicke rhombische (BODEWIG, *J*. 1879, 395) Krystalle (beim langsamen Verdunsten aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 54°. Siedep.: 238° (JAWORSKY, *Z*. 1865, 223). Wird vom Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Dinitrotoluol $C_7H_6(NO_2)_2$. 1. (Gewöhnliches oder) m-Dinitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung*. p- und o-Nitrotoluol gehen durch Salpeterschwefelsäure in dasselbe m-Dinitrotoluol über. — *Darstellung*. Man giefst Toluol in rauchende Salpetersäure, ohne besonders abzukühlen, bis sich ölige Tropfen abzuscheiden beginnen. Dann läst man erkalten und giefst allmählich das gleiche Volumen Vitriolöl hinzu. Das Gemisch wird

$^1/_2$ Stunde lang im Sieden erhalten, dann in Schnee gegossen und der Niederschlag aus CS_2 umkrystallisirt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 13).

Lange monokline Nadeln (BODEWIG, *J.* 1879, 395). Schmelzp.: 70,5° (DEVILLE, *Berz. Jahresb.* 22, 361). Schwer löslich in kaltem Alkohol und noch weniger in kaltem CS_2 (100 Thle. CS_2 lösen bei 17° 2,190 Thle.).

2. γ-Dinitrotoluol ($CH_3:NO_2:NO_2 = 1:3:4$)(?). *Bildung.* Bei längerem Schütteln von m-Nitrotoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (B., K.). — Lange Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 60°. 100 Thle. CS_2 von 17° lösen 2,188 Thle.

3. (v)-m-Dinitrotoluol ($CH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:6$)(?). *Bildung.* Entsteht, neben gewöhnlichem Dinitrotoluol, beim Nitriren von o-Nitrotoluol (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] 27, 470; CUNERTH, *A.* 172, 222). — Flüssig.

4. (s)-m-Dinitrotoluol ($CH_3:NO_2:NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Durch Austausch von NH_2 gegen H aus Dinitro-o-Toluidin oder (v)-m-Dinitro-p-Toluidin (STÄDEL, *B.* 14, 901). — *Darstellung.* Man suspendirt das Dinitrotoluidin in conc. Salpetersäure, leitet salpetrige Säure ein, so lange noch Absorption erfolgt und trägt dann die Masse portionenweise in heifsen, absoluten Alkohol ein. — Nadeln (aus Wasser oder schwachem Alkohol), kleine Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92—93°. Giebt mit CrO_3 (s)-m-Dinitrobenzoësäure.

Verbindung mit Benzol $C_7H_6(NO_2)_2.C_6H_6$. Grofse Säulen; verwittert rasch an der Luft.

Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol $C_7H_6N_2O_3 = CH_2(NO).C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Das Chlorid des Nitrosomethyl-o-Nitro-p-Diazobenzols $C_7H_5ClN_4O_3$ entsteht beim Behandeln von o-Nitro-p-Amidodiphenylessigsäure mit salpetriger Säure und Salzsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 826). $NH_2.C_6H_3(NO_2).CH_2.CO_2H + 2HNO_2 + HCl = C_7H_5ClN_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$. Dieses Diazochlorid liefert beim Kochen mit Alkohol Nitrosomethylnitrobenzol. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, weniger in heifsem Ligroïn und CS_2. Schmeckt süfs, stechend. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 160° in NH_3 und o-Nitrobenzoësäure. $C_7H_6N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_7H_5(NO_2)O_2$. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch o-Nitrobenzaldehyd. — Löslich in Alkalien.

Nitrosomethyl-p-Brom-o-Nitrobenzol $C_7H_5BrN_2O_3 = CH_2(NO).C_6H_3Br(NO_2)$. *Bildung.* Beim Eintragen des Diazochlorids $C_7H_5ClNO_4$ in (10 Thln.) erhitzter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (GABRIEL, MEYER). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 151—153°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in heifsem Benzol.

Nitrosomethyl-o-Nitro-p-Diazobenzolchlorid $C_7H_5ClN_4O_3 = ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH_2(NO) = (CH_2.NO:NO_2:N_2Cl = 1:2:4)$. *Darstellung.* Zu der Lösung von 1 Thl. Nitroamidophenylessigsäure in 12 Thln. conc. warmer Salzsäure setzt man, nach dem Erkalten, Isoamylnitrit, schüttelt um, giefst 18 Thle. eines Gemisches von (5 Thln.) Alkohol und (1 Thl. Salzsäure) hinzu und dann (25 Thle.) mit Salzsäure geschüttelten Aethers, bis die anfangs gebildeten 2 Schichten wieder verschwinden. Es setzen sich bald rothe Nadeln des Diazochlorides ab, die man mit Aetheralkohol wäscht. — Lange, glänzende, blassrothe Nadeln. Verändert sich nicht bei 60—80°. Explodirt bei stärkerem Erhitzen.

Trinitrotoluol $C_7H_5(NO_2)_3$. 1. Gewöhnliches ($CH_3:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$) *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von Toluol mit Salpeterschwefelsäure (WILBRAND, *A.* 128, 178). — Rhombische Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 395). Schmelzp.: 82°. In heifsem Alkohol leicht löslich, sehr wenig in kaltem. 100 Thle. CS_2 von 17° lösen 0,386 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 27). — Verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen und Anilin (HEPP). Geht bei der Reduktion durch alkoholisches Schwefelammonium in Dinitro-p-Toluidin ($CH_3:NO_2:NH_2:NO_2 = 1:2:4:6$) über.

2. γ-Trinitrotoluol. *Bildung.* Beim Kochen von m-Nitrotoluol mit Salpeterschwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 26). — Kleine flache Nadeln oder Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 76—82°. 100 Thle. CS_2 von 17° lösen 0,236 Thle.

Chlornitrotoluol $C_7H_6Cl(NO_2) = CH_3.C_6H_3Cl(NO_2)$.

1. m-Chlor-p-Nitrotoluol ($CH_3:Cl:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und $SbCl_5$ bei 100° (WACHENDORFF, *A.* 185, 273). — Lange Spiefse. Schmelzp.: 64—65°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heifsem Wasser. Ungemein flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von $KMnO_4$ zu m-Chlor-p-Nitrobenzoësäure oxydirt.

2. α-Chlornitrotoluol. *Bildung.* Ensteht, neben β-$C_7H_6ClNO_2$, beim Lösen von p-Chlortoluol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) (WROBLEVSKY, *A.* 168, 203). — Flüssig. Erstarrt nicht bei — 13°. Siedep.: 243°; spec. Gew. = 1,307 bei 18°.

3. β-Chlornitrotoluol. *Bildung.* S. α-Chlornitrotoluol. — Bleibt bei — 13° flüssig. Siedep.: 253°; spec. Gew. = 1,3259 bei 18°. Zu WROBLEVSKY's Versuchen diente flüssiges also o-chlortoluolhaltiges p-Chlortoluol. Als ENGELBRECHT (*B.* 7, 797) vom krystallisirten p-Chlortoluol ausging, erhielt er zwei krystallisirte Isomere, von denen das eine bei 8—9°, das andre bei 34—35° schmolz.

4. p-Chlor-o-Nitrotoluol (CH_3:NO_2:Cl = 1:2:4). *Bildung.* Aus Dinitrotoluol durch Austausch einer NO_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 336). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 38°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. In kaltem Alkohol wenig löslich. Wird vom Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

5. o-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus o-Nitrotoluol und Chlor bei 150—200° (WACHENDORFF, *B.* 8, 1102). — Krystallnadeln.

m-Nitrotoluol wird von Chlor in höherer Temperatur nicht angegriffen (W.).

6. p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben einer flüssigen Verbindung (wahrscheinlich o-Nitrobenzylchlorid), beim Lösen von Benzylchlorid in rauchender Salpetersäure (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 337); beim Einleiten von (1 Mol.) Chlor in auf 185—190° erhitztes p-Nitrotoluol (WACHENDORFF, *A.* 185, 271). — *Darstellung.* Man tröpfelt Benzylchlorid in auf — 15° abgekühlte rauchende Salpetersäure, bis die Flüssigkeit dunkelbraun geworden ist, und fällt dann mit Wasser (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). — Blättrige Krystalle oder Nadeln. Schmelzp.: 71°. Wird vom Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Chlor ist bei 180—190° ohne Wirkung.

Dichlornitrotoluol $C_7H_5Cl_2(NO_2) = C_6H_2Cl_2(NO_2).CH_3$. 1. *Bildung.* Beim Lösen von Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2.CH_3$ in rauchender Salpetersäure (WROBLEVSKY, *A.* 168, 212). — Flüssig. Siedep.: 274°. Spec. Gew. = 1,455 bei 17°. Krystallisirt bei — 14°.

2. m-Nitrobenzylidenchlorid $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Vermischen von 5 Thln. Nitrobittermandelöl mit 9 Thln. PCl_5 (WIDMANN, *B.* 13, 676). — Dünne Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether. (Die Löslichkeit in Aether wird zur Reindarstellung benutzt). Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zunächst in eine sehr unbeständige, chlorhaltige Base und dann in m-Toluidin über.

Trichlornitrotoluol $C_7H_4Cl_3(NO_2)$. 1. Trichlornitrotoluol. $C_6HCl_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Trichlortoluol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 240). — Nadeln. Schmelzp.: 58° (B., K.); 85,5° (SCHULTZ, *A.* 187, 277). 100 Thle. absoluter Alkohol von 20° lösen 4,9 Thle. (SCH.).

2. m-Nitrobenzotrichlorid $C_6H_4(NO_2).CCl_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 333). Wird die saure Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich sofort m-Nitrobenzoësäure ab. Die Verbindung ist also äufserst unbeständig.

Trichlordinitrotoluol $C_7H_3Cl_3(NO_2)_2 = C_6Cl_3(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Nitriren von Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ mit einem Gemenge von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und 1 Thle. Vitriolöl (SCHULTZ, *A.* 187, 280). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Bromnitrotoluol $C_7H_6Br(NO_2)$ (Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419).

1. (a)-o-Brom-m-Nitrotoluol (CH_3:Br:NO_2 = 1:2:5). *Bildung.* Aus (a)-m-Nitro-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 76,3°.

2. o-Brom-p-Nitrotoluol (CH_3:Br:NO_2 = 1:2:4). *Bildung.* Durch Elimination von NH_2 aus dem Bromnitro-m-Toluidin (CH_3 : NH_2 : NO_2 : Br = 1 : 3 : 4 : 5) (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Nadeln. Schmelzp.: 74—75°.

3. (v)-m-Brom-o-Nitrotoluol (CH_3:Br:NO = 1:3:2). *Bildung.* Aus o-Nitro-m-Brom-m-Toluidin und Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Flüssig.

4. (s-)m-Bromnitrotoluol (CH_3:Br:NO_2 = 1:3:5). *Bildung.* Aus dem Bromnitro-p-Toluidin (CH_3 : Br : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5) oder Bromnitro-o-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY, *A.* 192, 203). — Prismen. Schmelzp.: 86°. Siedep.: 269—270° (W.); Schmelzp.: 81,4—81,8° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964).

5. Nitrirtes m-Bromtoluol (m-Brom-o-Nitrotoluol?). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Bromtoluol mit nicht zu starker, rauchender Salpetersäure in der Kälte (WROBLEVSKY, *A.* 168, 170). Man fällt mit Wasser, bringt durch Abkühlen auf — 20° das gefällte Oel zum Erstarren, presst in der Kälte ab und krystallisirt aus Alkohol um. — Rhombische Krystalle (GRETE, *A.* 177, 246). Schmelzp.: 55°. Siedep.: 267°. Wird durch Reduktion in m-Brom-o-Toluidin übergeführt.

6. Nach GRETE entsteht beim Nitriren von m-Bromtoluol in der Kälte nur das bei 55° schmelzende m-Brom-o-Nitrotoluol. Das gleichzeitig erhaltene Oel besteht wesentlich aus derselben Verbindung. — WROBLEVSKY erhielt durch Destillation des flüssig gebliebenen Antheils ein zweites m-Bromnitrotoluol, das bei — 22° erstarrte, bei 269° siedete und ein spec. Gew. = 1,612 bei 20° besafs.

7. p-Brom-o-Nitrotoluol (CH_3:NO_2:Br = 1:2:4). *Bildung.* Aus Dinitrotoluol durch Austausch der einen Nitrogruppe (in der p-Stellung) gegen Brom (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 340); beim Nitriren von p-Bromtoluol neben p-Brom-m-Nitrotoluol (WROBLEVSKY,

A. 168, 176). — Feine gelbliche Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 45,5° (HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 799); Siedep.: 256—257° (W.).

8. p-Brom-m-Nitrotoluol ($CH_3:NO_2:Br = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Bromtoluol, neben der o-Nitroverbindung. Es scheidet sich zunächst flüssig aus und kann daher durch Abpressen in der Kälte von p-Brom-o-Nitrotoluol getrennt werden. — Schmelzp.: 28° (HÜBNER, ROOS); 31—32° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 972). Siedep.: 255—256°; spec. Gew. = 1,631 bei 18° (WROBLEVSKY). — Derselbe Körper könnte aus nitrirtem p-Toluidin entstehen durch Austausch von NH_2 gegen Br. Für das auf diese Weise dargestellte Präparat beobachteten BEILSTEIN und KUHLBERG (*A.* 158, 344) den Schmelzp.: 33—34°.

9. m-Nitrobenzylbromid m-$C_6H_4(NO_2).CH_2Br$. *Bildung.* Aus m-Nitrotoluol und Brom im Rohr bei 125—130° (WACHENDORFF). — Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 57—58°.

Beim Erhitzen von o-Nitrotoluol mit Brom tritt das Brom in den Kern ein. Da m-Nitrotoluol etwas schwieriger von Brom angegriffen wird als p-Nitrotoluol, so sieht man, dass im Allgemeinen Brom (oder Chlor) um so schwerer in das Methyl des Toluols eintreten, je näher die Nitrogruppe zum Methyl steht (W.).

10. p-Nitrobenzylbromid p-$C_6H_4(NO_2).CH_2Br$. *Bildung.* Beim Ehitzen von p-Nitrotoluol mit 1 Mol. Brom im Rohr auf 125—130° (WACHENDORFF, *A.* 185, 266). — Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Natrium- oder Silberacetat leicht angegriffen. Chromsäuregemisch oxydirt zu p-Nitrobenzoësäure.

m-Bromdinitrotoluol $C_7H_5Br(NO_2)_2 = C_6H_2Br(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Aus m-Bromtoluol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (GRETE, *A.* 177, 258). — Lange, blaßgelbliche Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 103—104°.

Dibromnitrotoluol $C_7H_5Br_2(NO_2)$ (WROBLEVSKY, *A.* 168, 184). Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419.

1. (a)-o-Dibromnitrotoluol ($CH_3:Br_2:NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Durch Nitriren von (a)-o-Dibromtoluol. — Nadeln. Schmelzp.: 86—87°.

2. (s-)o-Dibromnitrotoluol ($CH_3:NO_2:Br_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von (a-)o-Dibromtoluol (1—3, 4) (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 417). — Liefert beim Austausch von NO_2 gegen Br Tribromtoluol (1—2, 4, 5).

3. (v-)o-Dibromnitrotoluol. *Bildung.* Durch Nitriren von (v-)o-Dibromtoluol — Nadeln. In Alkohol ziemlich schwer löslich. Schmelzp.: 59°.

4. o-Dibrom-m-Nitrotoluol ($CH_3:Br_2:NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Aus Bromnitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 180—181°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 965). — Schmelzp.: 105,4°.

5. m-p-Dibrom-m-Nitrotoluol ($CH_3:Br_2:NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Aus m-Brom-m-Nitro-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Blättchen. Schmelzp.: 62—63,6°.

6. (v-)m-Dibromnitrotoluol. *Bildung.* Durch Nitriren von (v-)m-Dibromtoluol — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 79°.

7. (s-)m-Dibromnitrotoluol. *Bildung.* Durch Nitriren von (s-)m-Dibromtoluol. — Prismen. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol.

Nach NEVILE und WINTHER (*B.* 14, 419) schmilzt das v-Dibrom-o-Nitrotoluol ($CH_3:Br:NO_2:Br = 1:2:4:6$) bei 56,8—57° und das a-Dibromnitrotoluol ($CH_3:Br:Br:NO_2 = 1:2:4:6$) (?) bei 80—81°.

8. p-Dibrom-m-Nitrotoluol ($CH_3:NO_2:Br_2 = 1:3:2:5$). *Bildung.* Aus m-Brom-m-Nitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 143°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 69,5—70,2°.

9. p-Dibrom-p-Nitrotoluol. *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dibromtoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 417); aus o-Brom-p-Nitro-m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER). — Nadeln. Schmelzp.: 86—87°.

10. m-Nitrobenzylidenbromid m-$C_6H_4(NO_2).CHBr_2$. *Bildung.* Aus m-Nitrotoluol und 2 Mol. Brom im Rohr auf 140° (WACHENDORFF). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Wird von Chromsäure zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt. Mit alkoholischem Natriumacetat entsteht bei 160° m-Nitrobenzylidendiacetat m-$C_6H_4(NO_2).CH(C_2H)O_2)_2$.

11. p-Nitrobenzylidenbromid p-$C_6H_4(NO_2).CHBr_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und 2 Mol. Brom im Rohr bei 140° (WACHENDORFF, *A.* 185, 268). — Nadeln oder rektanguläre Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—82,5°. In Alkohol und Aether leicht löslich. Chromsäure oxydirt zu p-Nitrobenzoësäure.

Dibromdinitrotoluol $C_7H_4Br_2(NO_2)_2 = C_6HBr_2(NO_2)_2.CH_3$. 1. Aus (s-)m-Dibromtoluol. *Bildung.* Beim Auflösen von (s-)m-Dibromtoluol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) entstehen 2 Bromdinitrotoluole, von denen das in Alkohol schwerer lösliche bei 157,5—158° und das darin löslichere bei 105° schmilzt (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 167).

2. **Aus (v-)m-Dibromtoluol.** Schmelzp.: 161,6—162,2° (NEVILE, WINTHER).

Tribromnitrotoluol $C_7H_4Br_3(NO_2)$. 1. Tribromnitrotoluol $C_6HBr_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Nitriren von (s-)Tribromtoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 195). — Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

2. Tribrom-p-Nitrotoluol ($CH_3 : Br_3 : NO_2 = 1:2:5:6:4$). *Darstellung.* Durch Austausch der NH_2-Gruppe im Dibromnitro-m-Toluidin (Schmelzp.: 124°) gegen Brom (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Schmelzp.: 105,8—106,8°.

3. p-Nitrobenzotribromid p-$C_6H_4NO_2.CBr_3$. *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und 3 Mol. Brom, im Rohr bei 150° und zuletzt bei 190—195° (WACHENDORFF, *A.* 185, 269). — Sehr unbeständig; zerfällt sofort in Nitrobenzoësäure und HBr. — Eine ähnliche Reaktion gelingt nicht mit m-Nitrotoluol.

Tribromdinitrotoluol $C_7H_3Br_3(NO_2)_2 = C_6(CH_3)Br(NO_2)Br(NO_2)Br$. *Bildung.* Beim Behandeln von (s-)Tribromtoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Prismen oder quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—220°.

Jodnitrotoluol $C_7H_6J(NO_2) = C_6H_3J(NO_2).CH_3$. 1. o-Jodnitrotoluol. *Bildung.* Beim Nitriren von o-Jodtoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 347). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 103—104°.

2. m-Jodnitrotoluol (?). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Jodtoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 108—109°.

3. p-Jod-o-Nitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : J = 1:2:4$). *Bildung.* Aus Dinitrotoluol durch Austausch der NO_2-Gruppe an der p-Stelle gegen Jod (HEYNEMANN, *A.* 158, 337). — Schwach gelbliche Krystalle. Sehr leicht löslich in CS_2 und Aether. Schmelzp.: 60,5—61°. Siedet bei 286° unter starker Zersetzung.

4. p-Jod-m-Nitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : J = 1:3:4$). *Bildung.* Aus nitrirtem p-Toluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4$) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 344). — Gelbe flache Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

p-Joddinitrotoluol $C_7H_5J(NO_2)_2 = C_6H_2J(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Nitriren von p-Jodtoluol (GLASSNER, *B.* 8, 561). — Krystalle. Schmelzp.: 137—138°.

Bromjodnitrotoluol $C_7H_5BrJNO_2 = C_6H_2BrJ(NO_2).CH_3$. 1. m-Brom-o-Jodnitrotoluol. *Bildung.* Beim Nitriren von m-Brom-o-Jodtoluol (WROBLEVSKY). — Prismen.

2. m-Brom-p-Jodnitrotoluol ($CH_3 : Br : J : NO_2 = 1:3:4:5$ [?]). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Brom-p-Jodtoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 160). — Nadeln. Schmelzp.: 118°.

Dibromjodnitrotoluol $C_7H_4JBr_2(NO_2) = C_6HBr_2J(NO_2).CH_3$ ($CH_3 : NO_2 : Br : J : Br = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von Dibromjodtoluol ($CH_3 : Br : J : Br = 1:3:4:5$) (WROBLEVSKY, *A.* 192, 210). — Grofse flache Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 69°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dibromdijodnitrotoluol $C_7H_3Br_2J_2(NO_2) = C_6(CH_3)JBrJBr(NO_2)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Dibromdijodtoluol (Schmelzp.: 68°) mit rauchender Salpetersäure (WROBLEVSKY, *A.* 192, 212). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivate des m-Xylols. Nitroxylol** $C_8H_9(NO_2) = C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$. 1. ($CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1:3:4$). *Darstellung.* Wie bei Nitro-p-Xylol. — Siedep.: 237—239°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei + 2°. Spec. Gew. = 1,126 bei 17,5° (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 418). — Siedep.: 238° (cor. 243—244°); bleibt bei — 20° flüssig (HARMSEN, *B.* 13, 1558). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Nitrotoluylsäure (Schmelzp.: 211°).

s-Nitro-m-Xylol ($CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus Nitroxylidin (Schmelzp.: 76°) ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:3:4:5$) durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY, *A.* 207, 94). — Grofse flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67°. Siedep.: 255° (i. D.).

Dinitroxylol $C_8H_8(NO_2)_2 = C_6H_2(NO_2)_2.(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Xylol mit rauchender Salpetersäure (LUHMANN, *A.* 144, 274). — Lange Prismen. Schmelzp.: 93° (FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 5).

Trinitroxylol $C_8H_7(NO_2)_3 = C_6H(NO_2)_3.(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Xylol mit Salpeterschwefelsäure (LUHMANN). — Feine kleine Nadeln. Schmelzp.: 176°. In kaltem Alkohol fast unlöslich.

Bromnitroxylol $C_8H_8Br(NO_2) = C_6H_2Br(NO_2).(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Brom-m-Xylol in kalter, rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 31). — Flüssig. Siedet bei 260—265° unter theilweiser Zersetzung.

Dibromnitroxylol $C_8H_7Br_2(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibrom-m-Xylol

mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, A., M.). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 108°. l löslich in heißem Alkohol.

2. **Derivate des p-Xylols** p-$C_6H_4(CH_3)_2$. **Nitro-p-Xylol** $C_8H_9(NO_2)$. *Bildung.* Eintröpfeln von je 50 g rauchender Salpetersäure auf je 20 g durch Eis gekühltes p- (JANNASCH, *A.* 176, 55). — Das Produkt wird von den höher nitrirten Produkten Destillation im Dampfstrome getrennt. — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 234–

Dinitroxylol $C_8H_8(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Xylol mit rauch Salpetersäure entstehen zwei Dinitroverbindungen, von denen die β-Modifikation i kohol viel leichter löslich ist (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 307). — Beide Modifikat entstehen in nahezu gleicher Menge (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 17).

α-Dinitroxylol. Zolllange, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 123,5°.

β-Dinitroxylol. Rhomboëder (?). Schmelzp.: 93°.

α- und β-Dinitro-p-Xylol krystallisiren aus Eisessig zusammen aus, unter Bil einer Doppelverbindung nach äquivalenten Mengen, die bei 99,5° schmilzt und rhoml Prismen mit sphenoidischer Hemidrie bildet. Das bei 93,5° schmelzende, mon Dinitroxylol ist leichter löslich in Eisessig als die Doppelverbindung; das bei schmelzende Dinitroxylol krystallisirt aus Eisessig in langen, breiten Nadeln. Au alkoholischen Lösung der Doppelverbindung scheidet sich zunächst α-Dinitroxylol (Schm 123,5°) ab (JANNASCH, STÜNKEL, *B.* 14, 1146).

Trinitroxylol $C_8H_7(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Xylol mit Sal schwefelsäure (FITTIG, GLINZER). — Große Nadeln. Schmelzp.: 137°. In Alkohol sehr schwer löslich.

Nitrotolylenchlorid $C_8H_7Cl_2(NO_2) = C_6H_3(NO_2)(CH_2Cl)_2$. *Bildung.* Beim von Tolylenchlorid p-$C_6H_4(CH_2Cl)_2$ in rauchender Salpetersäure (GRIMAUX, *Z.* 1871, — Kleine Blätter. Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Aether.

Dibromnitro-p-Xylol $C_8H_7Br_2(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibrom-p- mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 28). — Nadeln. Schmelzp.: 111—112°.

3. **Derivate des Aethylbenzols** $C_6H_5(C_2H_5)$. **Nitroäthylbenzol** C_8H_9(NO $C_6H_4(NO_2).C_2H_5$. Beim Lösen von Aethylbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = entstehen das p- und o-Derivat, welche man durch Fraktioniren trennt (BEIL KUHLBERG, *A.* 156, 206).

o-Nitroäthylbenzol. Flüssigkeit. Siedep.: 227—228°. Spec. Gew. = 1,126 bei Wird vom Chromsäuregemisch nicht oxydirt.

p-Nitroäthylbenzol. Flüssigkeit. Siedep.: 245—246°. Spec. Gew. = 1,124 b Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Nitrobenzoësäure.

4. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Derivate des Mesitylens** s-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Nitromesitylen** $C_9H_{11}(NO_2)$. *Bil* Beim Behandeln von Mesitylen mit rauchender Salpetersäure in der Kälte entsteht fa schließlich Dinitromesitylen. Mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) erhält man, beim Erw etwas mehr Nitromesitylen (FITTIG, *A.* 141, 132). — *Darstellung.* Man kocht Mesitylen mi Gemenge von 1 Vol. roher Salpetersäure und 2 Vol. Wasser (Darstellung von Mesitylensäure) (F STORER, *A.* 147, 2). Oder: man führt Dinitromesitylen in Nitroamidomesitylen über, löst Letz kaltem Alkohol und leitet salpetrige Säure ein, bis die Masse deutlich nach Salpetrigäther Man erwärmt dann im Wasserbade, fällt nach beendeter Stickstoffentwicklung mit Wass destillirt den Niederschlag mit Wasser (LADENBURG, *A.* 179, 170). — Zolllange Prisme Alkohol). Schmelzp.: 41—42° (F., ST.; L.); 44° (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). Si 255° (LADENBURG). Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Dinitromesitylen $C_9H_{10}(NO_2)_2$ (FITTIG). Rhombische Prismen. Ziemlich leic lich in heißem Alkohol. Schmelzp.: 86°.

Trinitromesitylen $C_9H_9(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Nitriren von Mesitylen mi peterschwefelsäure (1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure) i Kälte (FITTIG). — Feine Nadeln (aus Alkohol); große, trikline Prismen (aus A (BODEWIG, *J.* 1879, 396). Schmelzp.: 230—232°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol schwer in heißem. Leichter löslich in Aceton. — Verbindet sich nicht mit Kohlenw stoffen und Anilin (Unterschied von $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_7H_5(NO_2)_3$) (HEPP).

Chlornitromesitylen $C_9H_{10}Cl(NO_2)$. *Bildung.* Beim Lösen von Chlorme in rauchender Salpetersäure entsteht wesentlich Chlordinitromesitylen. Mehr vo Mononitroverbindung erhält man beim Kochen von Chlormesitylen mit verdünnter tersäure (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 324). — Blassgelbe Spieße. Schmelzp.: 56 Leicht löslich in Alkohol.

Chlordinitromesitylen $C_9H_9Cl(NO_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 178—179° (F., H.).

Bromnitromesitylen $C_9H_{10}Br(NO_2)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Brommesitylen mit einem Gemisch gleicher Volume rauchender und roher Salpetersäure in der Kälte (FITTIG, STORER, *A.* 147, 7). — Krystalle. Schmelzp.: 54°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

Bromdinitromesitylen $C_9H_9Br(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Brommesitylen und rauchender Salpetersäure in der Kälte (FITTIG, STORER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 189° bis 190°. In kaltem Alkohol wenig löslich.

2. **Derivate des Pseudocumols** s-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Nitrocumol** $C_9H_{11}(NO_2) = C_6H_2(CH_3)_3NO_2(CH_3 : CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1:3:4:6$ (?)). *Bildung.* Beim Lösen von s-Cumol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) unter Abkühlung (SCHAPER, *Z.* 1867, 12). Das Rohprodukt wird zunächst mit Wasserdämpfen destillirt. — Lange gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 71°; Siedep.: 265°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Nitroxylylsäure $C_9H_9(NO_2)O_2$ (Schmelzp.: 195°) oxydirt.

Trinitrocumol $C_9H_9(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von s-Cumol in kaltgehaltene Salpeterschwefelsäure und nachheriges Erwärmen (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 261). — Kurze, quadratische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 185°. In siedendem Alkohol äuſserst schwer löslich, sehr leicht löslich in siedendem Benzol oder Toluol.

Bromdinitrocumol $C_9H_9Br(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Bromcumol in rauchender Salpetersäure (FITTIG, *A.* 147, 14). — Krystallpulver oder einzelne Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. In siedendem Alkohol äuſserst schwer löslich.

3. **Derivate des p-Aethyltoluols** p-$CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. **Dinitroäthyltoluol** $C_9H_{10}(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von p-Aethyltoluol in kalter, rauchender Salpetersäure entstehen 2 Mononitroderivate. Man fällt mit Wasser und stellt das Oel über Schwefelsäure, wobei sich bald Säulen abscheiden (JANNASCH, DIECKMANN, *B.* 7, 1514). — Krystalltafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem. — Das ölige Dinitroäthyltoluol erstarrt selbst im Kältemisch nicht. Beide Dinitroäthyltoluole werden von Salpeterschwefelsäure in dasselbe Trinitroäthyltoluol übergeführt.

Trinitroäthyltoluol $C_9H_9(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethyltoluol mit Salpeterschwefelsäure (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 314). Zur Darstellung von Trinitroäthyltoluol geht man am besten von der Dinitroverbindung aus (JANNASCH, DIECKMANN). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°. In kaltem Alkohol schwer löslich.

4. **Derivate des Cumols** (Isopropylbenzol) $C_6H_5.C_3H_7$. **Trinitrocumol** $C_9H_9(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus Cumol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, SCHAEFFER, KOENIG, *A.* 149, 328). — Lange Nadeln, leicht löslich in heiſsem Alkohol, wenig in kaltem. Schmelzp.: 109°.

5. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Derivat des Durols** s-$C_6H_2(CH_3)_4$. **Dinitrodurol** $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Durol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) (FITTIG, JANNASCH, *Z.* 1870, 162). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 205°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, etwas schwerer in Benzol.

2. **Derivat des s-Aethylxylols** s-$(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. **Trinitroäthylxylol** $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus s-Aethylxylol und Salpeterschwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 7, 1434). — Nadeln. Schmelzp.: 238°. In kaltem Alkohol kaum löslich.

3. **Derivat des a-Aethylxylols** a-$(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. **Trinitro-a-Aethylxylol** $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus a-Aethylxylol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 193). — Nadeln. Schmelzp.: 119°. In heiſsem Alkohol ziemlich leicht löslich.

4. **Derivat des Kohlenwasserstoffes** $C_{10}H_{14}$ (aus Aceton). **Trinitroderivat** $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit Salpeterschwefelsäure (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 689).

5. **Derivate des Cymols** p-$CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. **Nitrocymol** $C_{10}H_{13}(NO_2)$. *Bildung.* Beim Auflösen von (terpenfreiem) Cymol in auf 40—50° erwärmter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen zwei Mononitrocymole, von denen aber nur die α-Modifikation mit Wasserdämpfen flüchtig ist (LANDOLPH, *B.* 6, 937). — *Darstellung.* s. FITTICA, *A.* 172, 314.

a-Nitrocymol. Flüssig. Spec. Gew. = 1,0385 bei 18°. Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Nitrotoluylsäure $C_8H_7(NO_2)O_2$.

β-Nitrocymol, Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 124,5—125°. Wird vom Chromsäuregemisch in eine Nitrotoluylsäure übergeführt. — Giebt beim Behandeln mit kalter conc. H_2SO_4, oder beim Kochen mit Kalilauge p-Toluylsäure. Ist gar kein Nitrocymol (GERICHTEN, *B.* 11, 1092).

Dinitrocymol $C_{10}H_{12}(NO_2)$. 1. Mit Cymol (aus Römisch-Kümmelöl). Cymol wird in auf 50° erwärmte Salpeterschwefelsäure getropft und bleibt dann 1—2 Tage stehen (KRAUT, *A.* 92, 70). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 54°.

2. Das Cymol aus dem Oele von Ptychotis ajowan giebt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein flüssiges Dinitrocymol, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Spec. Gew. = 1,206 bei 18,5°; = 1,204 bei 21° (LANDOLPH, *B.* 6, 937).

3. Das in Schwefelsäure unlösliche Cymol des Steinkohlentheeröles soll, nach ROMMIER (*J.* 1873, 368), bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Salpetersäure, ein Dinitrocymol liefern, das in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und bei 250° schmilzt.

Trinitrocymol $C_9H_{11}(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus (Campher-) Cymol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 142). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 119°. In heißem Alkohol ziemlich leicht löslich. — Beim Behandeln von Cymol (aus Ptychotisöl) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) erhielt LANDOLPH (*B.* 6, 938) eine kleine Menge eines bei 178—180° schmelzenden Körpers, vielleicht Trinitrocymol.

Chlordinitrocymol $C_9H_{11}Cl(NO_2)_2.(CH_3 : Cl : C_3H_7 = 1:3:4)$. *Bildung.* 1. Aus Dinitrothymol $C_9H_{11}(NO_2)_2.OH$ und PCl_5 (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1220). — Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 100—101°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, schwerer in CS_2 und $CHCl_3$.

2. Aus Cymol $(CH_3 : Cl : C_3H_7 = 1:2:4)$. *Bildung.* Aus Chlorcymol und Salpeterschwefelsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1091). — Monokline Prismen; Schmelzp.: 108—109°.

Bromdinitrocymol $C_{10}H_{11}Br(NO_2)_2(CH_3 : Br : C_3H_7 = 1:2:4)$. *Bildung.* Aus Bromcymol und Salpeterschwefelsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1092). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 97—98°.

6. Derivat des Laurols $C_{11}H_{16}$.

Trinitrolaurol $C_{11}H_{13}(NO_2)_3$. (?). *Bildung.* Aus Laurol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 153). — Schmelzp.: 84°.

7. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

Dinitro-p-Dipropylbenzol $C_6H_2(NO_2)_2.(C_3H_7)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von p-Dipropylbenzol in rauchender Salpetersäure (H. KÖRNER, *B.* 11, 1865). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°.

Dinitro-p-Isoamyltoluol $C_{12}H_{16}(NO_2)_2 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isoamyltoluol mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 163). — Dickflüssiges, nicht flüchtiges Oel, leicht löslich in Alkohol.

VIII. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Es ist eine charakteristische Eigenschaft fast aller aromatischen Verbindungen, sehr leicht Verbindungen mit Schwefelsäure einzugehen. Es lagert sich hierbei SO_3 an die aromatische Verbindung in der Weise an, dass Wasserstoff im Kern durch SO_3 verdrängt wird, d. h. es entsteht eine Sulfonsäure: $C_6H_6 + SO_3 = C_6H_5.SO_3H$. Meist genügt ein kurzes Digeriren mit rauchender Schwefelsäure, um eine Monosulfonsäure zu erzeugen. Bei Phenolen oder wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen (Naphtalin $C_{10}H_8$ u. a.) braucht man zu diesem Zweck blos Vitriolöl anzuwenden, da man mit rauchender Schwefelsäure Disulfonsäuren erhält. Bei Körpern mit stark negativen Bestandtheilen (z. B. aromatische Säuren) muss aber stark rauchende Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid angewendet werden. (Der letztere Körper erzeugt mit Kohlenwasserstoffen, außer Sulfonsäuren, Sulfone: $2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$).

Eine andere Bildungsweise der Sulfonsäuren beruht auf der Einwirkung von schwefliger Säure auf die Diazoderivate der Basen: $CH_3.C_6H_4.N_2Cl + H_2O + SO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_3H + N_2 + HCl$. — Ferner entstehen die Sulfonsäuren durch Oxydation der Thiophenole mit Salpetersäure: $C_nH_{2n-7}.SH + O_3 = C_nH_{2n-7}.SO_3H$. — Der Eintritt von SO_3 in die Seitenkette der aromatischen Körper gelingt nur durch doppelte Umsetzung von Haloïdderivaten (mit Haloïden in der Seitenkette) mit Alkalisulfiten. $C_6H_5.CH_2Cl + K_2SO_3 = C_6H_5.CH_2.SO_3K + KCl$. — Die Sulfonsäuren der aromatischen Reihe entsprechen in ihrem Verhalten durchaus denen der Fettreihe. Es sind leicht lösliche Körper, deren Salze ebenfalls leicht löslich in Wasser sind. Die Säuren und ihre Salze sind sehr beständig: sie vertragen eine hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Bei der trocknen Destillation zerfallen die Sulfonsäuren in SO_3 und die Kohlenwasserstoffe. Die Sulfonsäuren (mit SO_3 im Kern) liefern beim Schmelzen mit Kali Kaliumsulfit und Phenole. $C_nH_{2n-7}SO_3K + KHO = K_2SO_3 + C_nH_{2n-7}(OH)$.

Die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe verhalten sich gegen rauchende Schwefelsäure ganz ebenso wie die Stammsubstanzen. — Unter gewöhnlichem Druck lassen sich höchstens zwei Sulfonreste (SO_3H) in die Kohlenwasserstoffe einführen. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, im zugeschmolzenen Rohre, gelingt es aber Trisulfonsäuren herzustellen.

1. Sulfonsäuren des Benzols.

Benzolsulfonsäure $C_6H_5.SO_3H$. *Bildung.* Aus Benzol und rauchender Schwefelsäure (MITSCHERLICH, P., 31, 283 und 634). — *Darstellung.* Gleiche Volume Benzol und englischer Schwefelsäure werden 20—30 Stunden lang am Kühler im gelindem Sieden erhalten (MICHAEL, ADAIR, *B.* 10, 585). — Sehr zerfliefsliche, feine Nadeln (FREUND, *A.* 120, 80). Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $1^1/_2H_2O$ (OTTO, *A.* 141, 369). — Das Natriumsalz liefert bei der trocknen Destillation Thiophenol, Phenylsulfid und Diphenylendisulfid (STENHOUSE, *A.* 140, 284; 149, 247). — $Ba.(C_6H_5SO_3)_2 + H_2O$. Blätichen oder Tafeln, wenig löslich in Alkohol (FREUND). — $Zn(C_6H_5.SO_3)_2 + 6H_2O$. Sechsseitige Tafeln (KALLE, *A.* 119, 161). — $Cu(C_6H_5.SO_3)_2 + 6H_2O$. Hellblaue Tafeln (FREUND). — $Ag.(C_6H_5.SO_3) + 8H_2O$. Tafeln.

Aethylester $C_2H_5.(C_6H_5SO_3)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Natriumalkoholat (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1639). — Oel. Unlöslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser leicht in Alkohol und Benzolsulfonsäure gespalten.

Chlorid $C_6H_5.SO_2.Cl$. *Bildung.* Aus benzolsulfonsauren Salzen und PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 299). — *Darstellung.* Aquivalente Mengen $C_6H_5.SO_3Na$ und PCl_5 werden zusammengerieben, das Gemisch, zur Entfernung des meisten Phosphoroxychlorides, erwärmt und dann in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Oel wäscht man mit Wasser und entfärbt es durch Thierkohle in ätherischer Lösung (OTTO, *Z.* 1866, 106). — Flüssig. Erstarrt bei längerem Stehen bei 0° zu grofsen, rhombischen Krystallen (OTTO, *A.* 145, 321). Siedet unter starker Zersetzung bei 246—247° (OTTO, *A.* 136, 157). Destillirt unzersetzt im Vacuum. Spec. Gew. = 1,378 bei 23° (GERHARDT, CHANCEL, *J.* 1852, 434). Löst sich nicht in Wasser und wird davon kaum angegriffen. Leicht löslich in Alkohol. Ammoniak wirkt heftig ein unter Bildung des Amids $C_6H_5.SO_2.NH_2$. — Von Zink und Schwefelsäure wird es zu Thiophenol reducirt $C_6H_5.SH$. — Natriumamalgam (oder Zinkäthyl) erzeugt benzolsulfinsaures Natrium $C_6H_5.SO_2Na$. — Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200—210° entstehen $SOCl_2$, $POCl_3$ und C_6H_5Cl (BARBAGLIA, KEKULÉ, *B.* 5, 876).

Bromid $C_6H_5SO_2Br$. *Bildung.* Aus Benzolsulfinsäure $C_6H_5.SO_2H$ und Brom (OTTO, *A.* 141, 372). — Farbloses Oel, das im Kältegemisch nicht erstarrt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether.

Amid $C_6H_5.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben des Chlorids mit festem Ammoniumcarbonat (GERHARDT, CHANCEL); entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von benzolsulfonsaurem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 140, 294). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149° (OTTO, *A.* 141, 374); 153° (STENHOUSE); 147—148° (MEYER, ADOR, *A.* 158, 11). In kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in heifsem, ammoniakhaltigem Wasser. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 0,43 Thle. (MEYER, ADOR). Der Wasserstoff in der Amidgruppe kann durch Metalle und Säureradikale vertreten werden.

$C_6H_5SO_2.NH.Ag$. Krystallinischer Niederschlag. Ensteht beim Vermischen einer alkoholischen und ammoniakalischen Lösung des Amids mit $AgNO_3$ (GERHARDT, CHIOZZA). Bei der Einwirkung von Säurechloriden (z. B. $C_6H_5.SO_2Cl$) wird das Silber durch Säureradikale ersetzt (z. B. $C_6H_5SO_2.NH[C_6H_5.SO_2]$).

Benzolsulfodichlorphosphamid $C_6H_5.SO_2.NH.PCl_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzolsulfonsäureamid mit PCl_5 (WICHELHAUS, *B.* 2, 502). $C_6H_5.SO_2.NH_2 + PCl_5 = C_6H_5SO_2.NHPCl_3 + HCl + Cl_2$. Das Produkt der Reaktion wird auf eine poröse Platte über Schwefelsäure gebracht und, nach dem Eintrocknen, aus reinem, wasserfreien Aether krystallisirt. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 130—131°. Geht schon an feuchter Luft wieder in Benzolsulfonsäureamid über. Ebenso beim Behandeln mit Ammoniak.

Succinylbenzolsulfonsäureamid $C_{10}H_9NSO_4 = C_6H_5.SO_2.N(C_4H_4O_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Amids $C_6H_5.SO_2.NH_2$ mit Chlorsuccinyl $C_4H_4O_2.Cl_2$ auf 160—200° (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 506). — Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Schmelzp.: 160°.

Succinbenzolsulfaminsäure $C_{10}H_{11}NSO_5 = C_6H_5.SO_2.NC_4H_4O_2.H_2O$. *Bildung.* Die Lösung des Succinylbenzolsulfonsäureamids in conc. Ammoniak hinterlässt, beim Verdunsten im Vacuum, einen allmählich strahlig erstarrenden Syrup von succinbenzolsulfaminsaurem Ammoniak $C_6H_5SO_2.N(C_4H_4O_2)OH.NH_4$. Dieses Salz ist sehr löslich in Wasser und schmilzt unter Ammoniakabgabe bei 165°. Versetzt man die wässrige

Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Salzsäure, so scheiden sich Nadeln desselben Ammoniaksalzes ab, die aber schon bei 155—160° schmelzen (G., CH.).

Benzolsulfonsäurechlorid und **Harnstoff** (ELANDER, *Bl.* 34, 207). Beide Körper wirken bei 100° nach der Gleichung: $C_6H_5SO_2Cl + 2CO(NH_2)_2 = C_6H_5.SO.N_4H_5(CO)_2 + HCl + H_2O$. Die entstandene Verbindung $C_8H_{10}N_4SO_3 + H_2O = C_6H_5.SO{\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\\NH.CO.NH_2\end{matrix}\right.}$ (NH, NH: >CO) $+ H_2O$ (?) krystallisirt aus Wasser in halbkugelförmigen Massen. — Erwärmt man das Gemenge von $C_6H_5SO_2Cl$ und Harnstoff stärker, so erhält man Blättchen der Verbindung $C_7H_9N_3SO_2 + H_2O = C_6H_5SO{\left\langle\begin{matrix}NH\\NH.CO.NH_2\end{matrix}\right.} + H_2O$ (?).

Benzoldisulfonsäure $C_6H_4(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure entstehen m- und p-Benzoldisulfonsäure (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1477). Auch beim Einleiten von Benzoldampf in auf 240° erhitzte gewöhnliche Schwefelsäure wird Disulfonsäure (vornehmlich p-Säure: EGLI, *B.* 8, 817) gebildet. Das Hauptprodukt ist die m-Säure. Lässt man die Schwefelsäure länger und bei höherer Temperatur einwirken, so wird mehr von der p-Säure gebildet. Zur Trennung beider Säuren sättigt man die saure Lösung mit $BaCO_3$ (oder $CaCO_3$) und fällt mit K_2CO_3. Die beiden Kaliumsalze werden mechanisch getrennt; oder man stellt die Chloride oder Amide der Säuren dar (KÖRNER, MONSELISE, *B.* 9, 583). Beide Säuren geben beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin m-$C_6H_4(OH)_2$. Beim Destilliren der Kaliumsalze mit Cyankalium liefert aber die p-Säure Terephtalsäurenitril und die m-Säure Isophtalsäurenitril

1. o-Benzoldisulfonsäure. *Bildung.* Man stellt aus m-Amidobenzolsulfonsäure die Amidodisulfonsäure dar und zerlegt Letztere mit Salpetrigäther (DREBES, *B.* 9, 553). Das K- und Ba-Salz sind leicht löslich.

Chlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 105°.

Amid $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln oder Warzen. Schmelzp.: 233°.

2. m-Benzoldisulfonsäure. *Darstellung.* Benzol wird in dem gleichen Volumen Schwefelsäure gelöst, der Lösung ein gleiches Volumen derselben Säure zugesetzt und das Gemenge in einer aufwärts gerichteten Retorte 2—3 Stunden lang so stark erhitzt, dass die Retorte mit weißen Dämpfen erfüllt wird, ohne dass Dämpfe entweichen. Man neutralisirt mit Aetzkalk, fällt aus einem Theil der Lösung den Kalk mit Schwefelsäure, sättigt mit $PbCO_3$, giebt die Lösung des Bleisalzes zu der übrigen Kalklösung und fällt mit H_2S. Das Filtrat vom Schwefelblei wird mit K_2CO_3 ausgefällt (HEINZELMANN, *A.* 188, 159). — Die freie m-Benzoldisulfonsäure krystallisirt mit $2^1/_2$ H_2O; sie ist ungemein zerfließlich (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1478).

$Na_2.C_6H_4(SO_3)_2 + 4H_2O$ (KÖRNER, MONSELISE). — $K_2.C_6H_4(SO_3)_2 + H_2O$. Vierseitige, schiefe, zugespitzte Prismen. Das Krystallwasser entweicht erst bei 230° vollständig. — Hält $1^1/_2H_2O$ (REICHE, *A.* 203, 69). — $Ca.C_6H_4(SO_3)_2 + 1^1/_2H_2O$ (B., S.). — $Ba.C_6H_4(SO_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 44,24 Thle. — $Zn.C_6H_4(SO_3)_2 + 4H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_6H_4(SO_3)_2 + 1^1/_2H_2O$ (B., S.), $+ 2H_2O$ (K., M.). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 86,2 Thle. entwässertes Salz (K., M.). — $Cu.C_6H_4(SO_3)_2 + 6H_2O$. Sehr leicht löslich. — $Ag_2.C_6H_4(SO_3)_2$. Warzen.

Chlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Große Prismen. Schmelzp.: 63° (vrgl. PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 2, 418).

Amid $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 229° (K., M.; vrgl. NÖLTING, *B.* 8, 1113).

3. p-Benzoldisulfonsäure. *Bildung.* Siehe oben. Die von BUCKTON und HOFMANN (*A.* 100, 157) durch Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure erhaltene Benzoldisulfonsäure war vielleicht die p-Säure.

Salze: GARRICK, *Z.* 1869, 550. — $K_2.C_6H_4(SO_3)_2 + H_2O$. Dünne Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 66,6 Thle. des wasserfreien Salzes (KÖRNER, MONSELISE). — $Ca.C_6H_4(SO_3)_2 + H_2O$. — $Ba.C_6H_4(SO_3)_2 + 1^1/_2H_2O$ (G.); hält $1H_2O$ (K., M.). Krystallkrusten; 100 Thle. H_2O lösen bei 100° 7,19 Thle. wasserfreies Salz (K., M.). — $Zn.C_6H_4(SO_3)_2 + 4H_2O$. — $Pb.C_6H_4(SO_3)_2 + 2H_2O$ (G.), $+ 1H_2O$ (K., M.). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 24,9 Thle. Salz. — $Cu.C_6H_4(SO_3)_2 + 4H_2O$.

Chlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 131°.

Amid $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Schmelzp.: 288°.

4. Eine Benzoldisulfonsäure entsteht aus Dinitrobenzoldisulfonsäure durch Elimination der Nitrogruppen (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Die freie Säure ist ein allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. — Das Ba-Salz trocknet zu einer glasigen Masse ein. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Quadratische Prismen.

Benzoltrisulfonsäure a(?) $C_6H_3(SO_3H)_3 + 3H_2O$ (bei 100°). *Darstellung.* Man löst

0 g Benzol in 70 g Vitriolöl, giebt 35—40 g P_2O_5 hinzu und erhitzt 5—6 Stunden lang auf 280—290°. Der Röhreninhalt wird mit Kalk gesättigt und die Lösung des Kalksalzes mit K_2CO_3 zerlegt (SENHOFER, *A.* 174, 243). — Die freie Säure krystallisirt in langen, flachen Nadeln, die rasch zerfließen und bei 100° noch $3H_2O$ zurückhalten. — Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali erst Phenoldisulfonsäure und dann Oxyphenolsulfonsäure, mit Natron entsteht aber sofort Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$. — $K_3.C_6H_3(SO_3)_3 + 3H_2O$. Schiefe Prismen oder Tafeln. — $Ba_3(C_6H_3S_3O_9)_2$. Wird aus concentrirter Lösung wasserfrei gefällt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt es mit $6H_2O$. — $Pb_3(C_6H_3S_3O_9)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_6H_3S_3O_9 + 3H_2O$. Nadeln.

p-Fluorbenzolsulfonsäure p $C_6H_4Fl.(SO_3H)$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Fl (LENZ, *B.* 10, 1137; 12, 581). — Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Chlorid $C_6H_4Fl.SO_2Cl$. Rhombische Täfelchen oder lange Nadeln. Schmelzp.: 36°. Reizt die Augen heftig zu Thränen. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether.

Amid $C_6H_4Fl.SO_2.NH_2$. Rhombische Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Wasser und Benzol, sehr leicht in Aceton.

Chlorbenzolsulfonsäuren $C_6H_4Cl.SO_3H$. 1. o-Chlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Amidobenzolsulfonsäure durch Ueberführen in das Diazoderivat und Kochen des Letzteren mit höchst conc. Salzsäure unter Druck (BAHLMANN, *A.* 186, 325).

Chlorid $C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 28,5°.

Amid $C_6H_4Cl.SO_2NH_2$. Flache, langgestreckte Blättchen (aus Weingeist) (LIMPRICHT, *A.* 180, 110). Schmelzp.: 188°.

2. m-Chlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus m-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (KIESELINSKY, *A.* 180, 108). — Zerfließliche Blätter oder Tafeln.

$K.C_6H_4ClSO_3$. Tafeln oder Blättchen (aus 94procentigem Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2$. Feine rhombische Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser oder Weingeist. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Rhombische Tafeln.

Chlorid $C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Oel, erstarrt nicht im Kältegemisch.

Amid $C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$. Tafeln, leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser. Schmelzp.: 148°.

3. p-Chlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus Chlorbenzol und rauchender (OTTO, BRUMMER, *A.* 143, 102) oder gewöhnlicher Schwefelsäure (GLUTZ, 143, 184); aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Ueberführen derselben in das Diazoderivat und Kochen des Letzteren mit Salzsäure (GOSLICH, *A.* 180, 106). — Der freie Syrup ist ein Syrup, der im Exsiccator zu zerfließlichen Nadeln erstarrt. Beim Behandeln des Bleisalzes mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) entsteht p-Chlornitrobenzol (GLUTZ). Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin (OPPENHEIM, VOGT, *A. Spl.* 6, 376). Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Cyankalium wird p-Dicyanbenzol $C_6H_4(CN)_2$ gebildet (NÖLTING, *B.* 8, 1113). — Salze: BRUMMER. — $Na.C_6H_4ClSO_3 + H_2O$ (GLUTZ; OTTO, *A.* 145, 327. — $K.\bar{A}$. Blättchen (aus absolutem Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_4H_2O$. Rhombische Blättchen, in Alkohol sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Täfelchen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (GL.). Hält nach dem Trocknen über Schwefelsäure $2^1/_2H_2O$ (B., O.). — $Ag.\bar{A}$. Schüppchen.

Chlorid $C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 53° (GOSLICH). — Giebt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200—220° p-Dichlorbenzol (NÖLTING, *B.* 8, 1091).

Bromid $C_6H_4Cl.SO_2Br$. *Bildung.* Aus Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_4Cl.SO_2H$ und Brom (OTTO, *A.* 145, 324).

Amid $C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$. Schmale Blättchen. Schmelzp.: 143—144° (GOSLICH).

Dichlorbenzolsulfonsäuren $C_6H_3Cl_2.SO_3H$. 1. o-Dichlorbenzolsulfonsäure. *Darstellung.* o-Dichlorbenzol wird im Rohr mit rauchender Schwefelsäure auf 210° erhitzt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 41; *A.* 182, 94).

$Ca.(C_6H_3Cl_2SO_3)_2 + 2H_2O$. Seidenglänzende Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln.

2. m-Dichlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus m-$C_6H_4Cl_2$ und rauchender Schwefelsäure bei 235° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 97). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze, breite Nadeln. In Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kurze, dicke Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich.

3. p-Dichlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* p-Dichlorbenzol verbindet sich viel schwerer mit rauchender Schwefelsäure als o-Dichlorbenzol. Erhitzt man p-$C_6H_4Cl_2$ mit käuflicher rauchender Schwefelsäure 6 Stunden lang auf 210°, so ist fast alles p-Dichlorbenzol unberührt geblieben (Trennung des o- vom p-Dichlorbenzol) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 94). — *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in

p-Dichlorbenzol (LESIMPLE, *Z.* 1868, 226). — Die freie Säure bildet rhombische Säulchen, die über 100° schmelzen, sich leicht in Wasser, wenig in Aether lösen.

Salze: LESIMPLE. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine Säulen oder Tafeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Trichlorbenzolsulfonsäure $C_6H_2Cl_3.SO_3H$. *Bildung.* Aus (gewöhnlichem) a-Trichlorbenzol und rauchender Schwefelsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 231).

$Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol).

Brombenzolsulfonsäuren $C_6H_4Br.SO_3H$. Alle drei Brombenzolsulfonsäuren geben beim Schmelzen mit Kali Resorcin (LIMPRICHT, *B.* 7, 1352); beim Glühen des Kaliumsalzes der p-Säure mit Blutlaugensalz entsteht aber Terephtalsäurenitril und ebenso aus jenem der m-Säure Isophtalsäurenitril (LIMPRICHT, *A.* 180, 88).

1. o-Brombenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (BAHLMANN, *A.* 181, 203, vrgl. BERNDSEN, LIMPRICHT, *A.* 177, 101). — Lange, zerfließliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Weingeist. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser. — Bei der Einwirkung von Brom auf das Silbersalz entstehen zunächst p-Dibrombenzolsulfonsäure und eine isomere Dibrombenzolsulfonsäure, deren Chlorid bei 97—98°, und deren Amid bei 252° schmilzt. Ueberschüssiges Brom liefert 2 Tribrombenzolsulfonsäuren (?) (BAHLMANN, *A.* 181, 207). — $NH_4.C_6H_4BrSO_3$. Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Vierseitige Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1$ oder $2H_2O$. Säulen oder kleine Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Säulen. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen.

Chlorid $C_6H_4Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 51°.

Amid $C_6H_4Br.SO_2NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in Wasser.

2. m-Brombenzolsäure. *Bildung.* Aus m-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (BERNDSEN, *A.* 177, 92). Aus Benzolsulfonsäure und Brom bei 150° (GARRICK, *Z.* 1869, 549; GENZ, *B.* 2, 405). — *Darstellung.* Eine Lösung von benzolsulfonsaurem Silber wird mit Brom versetzt, so lange noch AgBr ausfällt. Man erwärmt, bis das überschüssige Brom verjagt ist, und neutralisirt mit $BaCO_3$ (NÖLTING, *B.* 8, 819; LIMPRICHT, *A.* 186, 135). — Die freie Säure bildet zerfließliche Krystalle (GENZ). Behandelt man die wässrige Lösung des Silbersalzes mit Brom, so entstehen AgBr, Bromanil $C_6Br_4O_2$, o-Dibrom- und p-Dibrombenzolsulfonsäure (L.). — $K.C_6H_4BrSO_3 + H_2O$. 100 ccm einer wässrigen Lösung halten bei 6° 4,28 g wasserfreies Salz (B.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ (GAR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutliche Blättchen. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 14° 3,43 g wasserfreies Salz (L.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (GAR.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (B.), $+ 3H_2O$ (GAR.). 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 7° 5,464 Thle. wasserfreies Salz (B.). — $Cu.\bar{A}_2$ (getrocknet) (GENZ). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen; ziemlich schwer löslich in Wasser (L.).

Chlorid $C_6H_4Br.SO_2Cl$. Oel.

Amid $C_6H_4Br.SO_2.NH_2$. Feine Blättchen (aus Wasser); kleine, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, viel leichter in Weingeist (BERNDSEN).

3. p-Brombenzolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure (GARRICK, *Z.* 1869, 549) oder aus Brombenzol und SO_3HCl (NÖLTING, *B.* 8, 594; vgl. ARMSTRONG, *Z.* 1871, 321); aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br. (MEYER, *A.* 156, 291). — *Darstellung.* Beim Auflösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure entsteht nur p-Brombenzolsulfonsäure (NÖLTING). — Die freie Säure bildet zerfließliche Nadeln. Schmelzp.: 88°. — Salze: GOSLICH, *A.* 180, 93.

$NH_4.C_6H_4BrSO_3$. Große Säulen. — $K.\bar{A}$. 100 ccm wässriger Lösung von 10° halten 10,95 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm Lösung von 11° halten 20,08 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2$. Silberglänzende Blättchen. Krystallisirt beim langsamen Erkalten aus nicht zu concentrirten Lösungen in Warzen mit $2H_2O$ (NÖLTING). 100 ccm Lösung von 11° halten 2,67 g wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (GARRICK). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Halbkugelige Warzen. Krystallisirt auch in rhombischen Tafeln mit $2H_2O$. 100 ccm Lösung von 10° halten 4,92 g wasserfreies Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (GAR.). — $Ag.\bar{A}$. Sehr schwer lösliche, lange, feine Nadeln.

Chlorid $C_6H_4Br.SO_2Cl$. Große trikline Krystalle (aus Aether) (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 326). Schmelzp.: 75°. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 80° wird HCl entwickelt; giebt man dann Wasser hinzu, so wird p-Brombenzolsulfonsäure regenerirt (NÖLTING).

Amid $C_6H_4Br.SO_2NH_2$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 160—161° (GOSLICH); 166° (NÖLTING). — Bei der Einwirkung von Chloracetyl entsteht das Acetylderivat

$C_6H_4Br.SO_2.NH(C_2H_3O)$, das aus verdünntem Weingeist in glänzenden Blättchen krystallisirt; Schmelzp.: 199° (N.).

Anilid $C_6H_4Br.SO_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Anilin (NÖLTING). — Silberglänzende Blättchen (aus verdünntem Weingeist) Schmelzp.: 119°.

Brombenzoldisulfonsäuren $C_6H_3Br(SO_3H)_2$. Beim Kochen von 1 Thl. Brombenzol mit 10 Thln. Vitriolöl entstehen 2 Brombenzoldisulfonsäuren, von denen die eine ein schwer lösliches, die andere ein leicht lösliches Bleisalz bildet (HERZIG, *M.* 2, 192).

1. Brombenzol-o-Disulfonsäure ($Br:SO_3H:SO_3H = 1:3:4$)(?). *Bildung.* Aus Anilin-o-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br. (ZANDER, *A.* 198, 28). — Zerfliefsliche, feine Nadeln. Die neutralen Salze sind ziemlich schwer löslich.

$Ba\bar{A} + 3H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — $Pb.\bar{A} + H_2O$.

Chlorid $C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 104°. In Aether ziemlich schwer löslich.

Amid $C_6H_3Br(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Blättchen. Schmelzp.: 210°. In kaltem Wasser schwer löslich.

2. (s-)Brom-m-Disulfonsäure ($Br:SO_3H:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in p-Brombenzolsulfonsäure und Erhitzen des Gemenges im Rohr auf 200—210° (NÖLTING, *B.* 7, 1311). Aus β-Nitro-m-Benzoldisulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (HEINZELMANN, *A.* 190, 227); aus a-Anilin-m-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (ZANDER, *A.* 198, 10). — Feine, sehr zerfliefsliche Nadeln. — Wird von Natriumamalgam in m-Benzoldisulfonsäure übergeführt (N.). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (Z.). Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 5,5—6 Thle. des trockenen Salzes (N.). — $Ag_2.\bar{A}$. (Z.).

Chlorid $C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Aether) (N.). Schmelzp.: 103—105° (Z.).

Amid $C_6H_3Br(SO_2NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 238—239°. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

3. (v-)Brom-m-Disulfonsäure ($SO_3H:Br:SO_3H = 1:2:3$). *Bildung.* Aus α-Nitro-m-Benzoldisulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (HEINZELMANN, *A.* 188, 177). — Die freie Säure bildet hygroskopische Nadeln.

$(NH_4)_2.C_6H_3Br(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A} + 4H_2O$ (?). — $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Pb.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche Säulen.

Chlorid $C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Warzen. Schmelzp.: 99°.

Amid $C_6H_3Br(SO_2NH_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 245°.

Dibrombenzolsulfonsäuren $C_6H_3Br_2(SO_3H)$.

1. **Sulfonsäuren des o-Dibrombenzols.** a. Unsymmetrische Säure a-$C_6H_3Br_2.SO_3H + 3H_2O$ ($SO_3H:Br:Br = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Dibrombenzolsulfonsäure, beim Versetzen einer Lösung von m-brombenzolsulfonsaurem Silber mit Brom (LIMPRICHT, *A.* 186, 145). Aus p-brombenzolsulfonsaurem Silber und Brom (GOSLICH, *A.* 186, 148). Aus o-Bromanilinsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (SPIEGELBERG, *A.* 197, 263). — Die freie Säure krystallisirt mit $3H_2O$ in sehr feinen Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 67,5—68,5° und wasserfrei bei 66,5—67,5° (SP.). Beim Erhitzen mit conc. HBr auf 250° wird sie gespalten in H_2SO_4 und o-$C_6H_4Br_2$.

Salze: GOSLICH. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Aeufserst leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln; zuweilen auch lange Nadeln mit $3H_2O$. 100 g Lösung halten bei 11° 0,282 bis 0,354 g (G.), 0,249 g (SP.) trocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung halten bei 7° 0,257—0,269 g (G.), bei 11° 0,391 g (SP.) trocknes Salz. — $Ag.\bar{A}$. Lange, ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Oel. Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln und schmilzt dann bei 34° (LANGFURTH, *A.* 191, 180).

Amid $C_6H_3Br_2.SO_2NH_2$. Lange, sehr feine Nadeln. In kaltem Wasser äufserst schwer löslich, leichter in verdünntem Weingeist. Schmelzp.: 175° (LANGFURTH).

b. Benachbarte Säure v-$C_6H_3Br_2.SO_3H$ ($SO_3H:Br:Br = 1:2:3$). *Bildung.* Aus benachbarter o-Dinitrobenzolsulfonsäure durch Ueberführung in die o-Diamidosäure und Behandeln der Letzteren mit salpetriger Säure und conc. Bromwasserstoffsäure (SACHSE, *A.* 188, 153). — $K.\bar{A}$. Blättchen, schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallkörner. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 0,1425 g trocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2.Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 127°.

Amid $C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Schmilzt unter Bräunung bei 215°.

2. **Sulfonsäuren des m-Dibrombenzols.** a. Unsymmetrische Säure a-$C_6H_3Br_2(SO_3H) + H_2O$ ($SO_3H:Br:Br = 1:2:4$). *Bildung.* Aus zweifach-gebromter m-Amidobenzol-

sulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br_2 = 1:3:4:6$) durch Elimination der NH_2-Gruppe (LANGFURTH *A.* 191, 184; vgl. BÄSSMANN, *A.* 191, 232). — Feine, zerfließliche Nadeln, leicht löslich in Weingeist, nicht in Aether. Schmilzt bei 80° unter Verlust des Krystallwassers; die wasserfreie Säure schmilzt bei 110°. Zerfällt mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 180° in H_2SO_4 und m-$C_6H_4Br_2$. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Dünne Blätter oder rhombische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 3,246 Thle. trocknes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (L.), $+ 2H_2O$ (B.). Lange monokline Säulen (aus verdünnten Lösungen). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (SPIEGELBERG, *A.* 197, 272). 100 g Lösung halten bei 7° 1,1345 Thle. (L.); bei 8° 0,8384 g (SP.) und bei 20,5° 1,0087 Thle. (B.) trocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kurze, monokline Säulen. 100 Thle. Lösung von 7° halten 1,253 Thle. trocknes Salz. — $Ag.\bar{A}$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 79—79,5°. (B.)

Amid $C_6H_3Br_2.SO_2NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 190°.

b. Symmetrische Säure ($SO_3H:Br:Br = 1:3:5$). *Bildung.* Aus zweifach gebromter p-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br_2 = 1:4:3:5$) (SCHMITT, *A.* 120, 158; LENZ, *A.* 181, 25) oder Dibrom-o-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br = 1:2:3:5$) (LIMPRICHT, *A.* 181, 201). Beim Kochen von 1 Thl. Brombenzol mit 10 Thln. Vitriolöl (HERZIG, *M.* 2, 192). — Undeutliche Krystalle (LENZ, LIMPRICHT). Nach SCHMITT sollen schöne Nadeln erhalten werden, die $1H_2O$ enthalten und bei 84—86° schmelzen. — Leicht löslich in Alkohol (95%), etwas in Aether. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. Lösung von 18° halten 0,2779 Thle. wasserhaltiges Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Schüppchen. 100 Thle. Lösung bei 18° halten 0,2103 Thle. wasserhaltiges Salz.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Krystalle. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn. Schmelzp.: 57,5°.

Amid $C_6H_3Br_2.SO_2NH_2$. Kleine Schuppen. Schmelzp.: 203°. Schwer löslich selbst in heißem Wasser, leicht in Weingeist.

3. **p-Dibrombenzolsulfonsäure** $C_6H_3Br_2.SO_3H + 3H_2O$ ($SO_3H:Br:Br = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Lösen von p-Dibrombenzol in rauchender Schwefelsäure (HÜBNER, WILLIAMS, *A.* 167, 117; WOELZ, *A.* 168, 81); aus o-brombenzolsulfonsaurem Silber (BAHLMANN, *A.* 181, 206) oder m-brombenzolsulfonsaurem Silber (LIMPRICHT, *A.* 186, 139) und Brom; aus nitrirter m-Benzolsulfonsäure ($SO_3H:NO_2:Br = 1:2:5$) durch Austausch von NO_2 gegen Br (THOMAS, *A.* 186, 129); ebenso aus bromirter o-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br = 1:2:5$) (BAHLMANN, *A.* 186, 312) und aus nitrirter o-Brombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br:NO_2 = 1:2:5$) (BAHLMANN, *A.* 186, 321). — Die freie Säure krystallisirt mit $3H_2O$ in nicht zerfließlichen Säulen. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, kaum in Aether. Schmilzt unter Wasserverlust bei 98°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 128° — Beim Erhitzen mit Wasser auf 220° bleibt die Säure unverändert. Beim Erhitzen mit conc. HBr auf 250° tritt völlige Spaltung in H_2SO_4 und p-$C_6H_4Br_2$ ein (LIMPRICHT, *B.* 10, 1539).

Salze: BORNS, *A.* 187, 350. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. — $Na.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. 100 g wässriger Lösung von 21° halten 5,475 g trocknes Salz (L). — $Ca.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Nadeln oder Blättchen (B.); hält $9H_2O$ (WÖLZ); hält $4H_2O$ (H., W.; LIMPRICHT). 100 g Lösung von 22° halten 5,571 g trocknes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (B.; L.; BAHLMANN, *A.* 186, 313 u. 321). Wasserfrei (W.). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (B.; H., W.; BAHLMANN) und mit $5H_2O$ (B.; Th). 100 g Lösung von 16° halten 1,0026 g trocknes Salz (B.). — $Pb\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 21° halten 2,493 g trocknes Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + 14H_2O$. (W.). — $Ag.\bar{A} + 3H_2O$ (H.; W.); $^1/_2H_2O$ (B.). Spitze Nadeln. 100 g Lösung von 10° halten 1,646 Thle. trocknes Salz (B.).

Chlorid. $C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Tafeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 71—72°.

Amid. $C_6H_3Br_2.SO_2NH_2$. Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 193°. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Dibrombenzoldisulfonsäuren $C_6H_2Br_2(SO_3H)_2$. 1. m-Dibrombenzoldisulfonsäure. *Bildung.* Aus Dinitrobenzoldisulfonsäure durch Austausch der beiden NO_2-Gruppen gegen Brom (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Die Säure ist zerfließlich; ihre Salze krystallisiren nicht. Die Bromatome befinden sich in der Säure in der m-Stellung, weil die entsprechende Dinitrobenzoldisulfonsäure durch Reduktion in m-Diamidobenzoldisulfonsäure übergeht.

2. p-Dibrombenzoldisulfonsäure. *Bildung.* Aus p-Dibrombenzol und rauchender Schwefelsäure bei längerer Einwirkung in ziemlich hoher Temperatur (BORNS, *A.* 187, 366). — Kleine Säulen. — $K_2.C_6H_2Br_2(SO_3)_2$. Nadeln. — $Ba.C_6H_2Br_2(SO_3)_2 + 4^1/_2H_2O$. Kleine leicht lösliche Nadeln.

Chlorid. $C_6H_2Br_2(SO_2Cl)_2$. Monokline Krystalle, schwer löslich in Aether, kaum in Ligroïn. Schmelzp.: 161°.

Amid. $C_6H_2Br_2(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Warzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser; schmilzt nicht bei 240°.

Tribrombenzolsulfonsäuren $C_6H_2Br_3.SO_3H$.

1. **Säure aus symmetrischem Tribrombenzol** $C_6H_2Br_3.SO_3H + H_2O$. (SO_3H : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus s-Tribrombenzol und rauchender Schwefelsäure bei 100° (REINKE, *A.* 186, 271; BAESSMANN, *A.* 191, 206); aus dreifach gebromter m-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br_3$ = 1 : 3 : 2 : 4 : 6) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KNUTH, *A.* 186, 290; LANGFURTH, *A.* 191, 192) — Grofse, sechsseitige, rhombische Tafeln. Zerfliefslich. Schmilzt bei 95° und nach dem Entwässern bei 145°. Von conc. Salzsäure wird sie bei 140—150° in Schwefelsäure und $C_6H_3Br_3$ zerlegt. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Tafeln. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 5° 0,621—0,806 g trocknes Salz (B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Quadratische Tafeln oder Schuppen. 100 g Lösung von 4° halten 3,36 g trocknes Salz (B.). Hält $8H_2O$ (K.; L.). 100 g Lösung halten bei 23° 2,135 Thle. (K.), bei 10° 2,096 Thle. (L.) trocknes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Rhombische Prismen, krystallisirt auch mit $2H_2O$ in dünnen, langgestreckten, vierseitigen Tafeln. 100 g Lösung von 11° halten 0,237—0,261 g wasserfreies Salz (B.). — $Pb.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Prismen. Krystallisirt mit $3H_2O$ in würfelförmigen Krystallen. 100 g Lösung von 7° halten 0,354 g trocknes Salz (B.) — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Nadeln.

Chlorid. $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 63,5—64°.

Amid. $C_6H_2Br_3.SO_2NH_2$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. Bräunt sich bei 220°, ohne zu schmelzen.

Anhydrid (?). $(C_6H_2Br_3SO_2)_2O + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht zuweilen, statt Tribrombenzolsulfonsäure, bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf s-Tribrombenzol (REINKE; BAESSMANN). — Rhombische Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (100 g Lösung von 5° halten 0,690 g wasserfreie Substanz. B.). Wird von kaltem Wasser langsam, von Alkalien rasch, in Tribrombenzol übergeführt.

2. **Säuren aus unsymmetrischem Tribrombenzol.** a. **Säure mit symmetrischer Struktur** $C_6H_2Br_3.SO_3H + 3H_2O$ (SO_3H : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Aus zweifach gebromter m-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br_2$ = 1:5:2:4) durch Austausch von NH_2 gegen Br (REINKE, *A.* 186, 288; KNUTH, *A.* 186, 303). Aus o-Dibromanilinsulfonsäure ($NH_2 : SO_3H : Br_2$ = 1:6:3:4) durch Austausch von NH_2 gegen Br (SPIEGELBERG, *A.* 197, 282). — *Darstellung.* Man erhitzt Dibromamidobenzolsulfonsäure mit Eisessig, Bromwasserstoffsäure und etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit, anhaltend, bis nahe zum Kochen (LANGFURTH, *A.* 191, 188). Feine Nadeln. Schmilzt unter Wasserverlust bei 80° und wasserfrei bei 140°. Wird von conc. HBr bei 200° in Schwefelsäure und a-$C_6H_3Br_3$ gespalten. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 g der wässrigen Lösung von 20° halten 1,02 g trocknes Salz (R.); bei 22° 0,7624 g (SPIEGELBERG, *A.* 197, 274, 283). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln (L.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 g Lösung von 14° halten 0,111 g wasserfreies Salz (L.); bei 22° 0,0891—0,1039 g (Sp.). Hält $2H_2O$ (R.); $6H_2O$ (K.). — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

Chlorid. $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Kleine rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 86,5° (L.).

Amid $C_6H_2Br_3.SO_2NH_2$. Kleine Blätter (aus Alkohol). Erweicht bei 225° und schmilzt in hoher Temperatur (bei 223° SPIEGELBERG) unter Bräunung. Schwer löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol.

b. **Säure mit unsymmetrischer Struktur** (SO_3H : Br : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Aus nitrirter m-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H : NO_2 : Br_2$ = 1 : 2 : 3 : 5) durch Austausch von NO_2 gegen Br (LENZ, *A.* 181, 38). — $K.\bar{A} + H_2O$. Platte Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid. Grofse Tafeln. Schmelzp.: 86°.

Amid. Weifses Pulver, schwer löslich in kaltem Wasser. Schwärzt sich bei 225°.

Wahrscheinlich entsteht diese Säure auch aus nitrirter p-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H : Br_2 : NO_2$ = 1:2:5:3)(?) durch Austausch von NO_2 gegen Br (BORNS, *A.* 187, 364). — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser.

Amid. $C_6H_2Br_3.SO_2NH_2$. Kleine Nadeln. Bräunt sich bei 200° und schmilzt über 220° unter starker Zersetzung.

3. **Säure aus benachbartem Tribrombenzol, mit unsymmetrischer Struktur** (SO_3H : Br : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus zweifach gebromter p-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br_2$ = 1 : 4 : 3 : 5) durch Austausch von NH_2 gegen Br (LENZ, *A.* 181, 29). — Strahlig-krystallinische Masse. — $NH_4.\bar{A}$. Mikroskopische Tafeln. — $K.\bar{A}$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine Krystalle. 100 g Lösung von 20° halten 0,3912 g krystallisirten

Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr feinen Nadeln 100 g der wässrigen Lösung von 18° halten 0,0214 g trocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Lange flache Prismen. 100 g Lösung von 21° halten 0,0561 g krystallisirtes Salz.

Chlorid. $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Säulen. Schmelzp.: 127°.

Amid. $C_6H_2Br_3.SO_2NH_2$. Pulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Schmelzpunkt: 210°.

Dieselbe Säure (?) erhielt GOSLICH (*A.* 186, 154) aus (a-) o-dibrombenzolsulfonsaurem Silber ($SO_3Ag : Br : Br = 1 : 3 : 4$) und Brom. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Feine Nadeln.

Chlorid. Vierseitige Säulen. Schmelzp.: 120—121°.

Amid. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 152°.

Zwei Tribrombenzolsulfonsäuren unbekannter Constitution entstehen beim Behandeln von o-brombenzolsulfonsaurem Silber mit Brom (BAHLMANN, *A.* 181, 207). Man trennt sie durch Ueberführen in Chloride und Krystallisiren der Letzteren aus Aether und Ligroïn. — Das 1. Chlorid bildet Nadeln, die bei 56° schmelzen und ein bei 202° schmelzendes Amid geben. — Das 2. Chlorid krystallisirt in grofsen, rhombischen Tafeln, schmilzt bei 72° und liefert ein bei 187° schmelzendes Amid.

Tribrombenzoldisulfonsäure $C_6HBr_3(SO_3H)_2$. *Bildung.* α-Nitrobenzoldisulfonsäure (durch Nitriren von m-Benzolsulfonsäure bereitet) wird zu α-Amidobenzoldisulfonsäure reducirt, Letztere durch Bromiren in ein Dibromderivat verwandelt und in der Dibrom-α-Amidobenzoldisulfonsäure die NH_2-Gruppe gegen Br ausgewechselt (HEINZELMANN, *A.* 188, 183). — $K_2.C_6HBr_3(SO_3)_2$. Kleine Säulen, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Tetrabrombenzolsulfonsäuren $C_6HBr_4(SO_3H)$.

1. Säure aus unsymmetrischem Tetrabrombenzol $C_6HBr_4(SO_3H) + 5H_2O(SO_3H : Br_4 = 1:2:4:5:6)$. *Bildung.* a-Tetrabrombenzol verbindet sich sehr langsam bei 100° mit rauchender Schwefelsäure. (BAESSMANN, *A.* 191, 223); aus dreifach gebromter m-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (BECKURTS, *A.* 181, 216; LANGFURTH, *A.* 191, 199); aus nitrirter s-Tribrombenzolsulfonsäure ($SO_3H : Br_3 : NO_2 = 1:2:4:6:3$) durch Austausch von NO_2 gegen Br (KNUTH, *A.* 186, 299; BÄSSMANN). — Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt mit conc. HBr bei 150° in Schwefelsäure und a-Tetrabrombenzol. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen (BECKURTS); lange Nadeln (BÄSSMANN). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$. Nadeln und Prismen. 100 g wässriger Lösung von 6° halten 0,628 g Salz (L.). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 3° halten 0,534 g (L.) und bei 21° 0,5911 g (BSSM.) wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen und kurze Nadeln. 100 g Lösung von 14° halten 0,263 g (L.); bei 11° 0,1310 g (BSSM.) wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Prismen oder sechsseitige Tafeln (BSSM.). Hält $4H_2O$ (BCK). 100 g Lösung von 11° halten 0,8837 g wasserfreies Salz (BCK.). — $Pb.\bar{A}_2.PbO + 3H_2O$. Lange Nadeln, leichter löslich als das neutrale Salz. Die wässrige Lösung wird von CO_2 nicht gefällt (BSSM.). — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$ (?) (BCK).

Chlorid. $C_6HBr_4.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5°.

Amid. $C_6HBr_4.SO_2NH_2$. Schweres Pulver. Wenig löslich in kochendem Wasser. Schmilzt über 240° unter Zersetzung.

2. Säure aus benachbartem Tetrabrombenzol $C_6HBr_4(SO_3H) + 2H_2O(SO_3H:Br:Br:Br:Br=1:2:3:4:5)$. *Bildung.* Aus nitrirter v-Tribrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:NO_2:Br_3 = 1:2:3:4:5$) durch Austausch von NO_2 gegen Brom (LENZ, *A.* 181, 45). Aus (a-)Tribromanilinsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (SPIEGELBERG, *A.* 197, 292). — Blättchen. Schmelzp.: 168—169° (SP.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Weingeist.

$NH_4.\bar{A}$. 100 g wässriger Lösung von 11° halten 0,9407 g Salz (SP.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Blättchen. 100 g Lösung von 11° halten 0,1933 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blätter. 100 g Lösung von 11° halten 0,1584 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Nadeln. 100 g Lösung von 10,5° halten 0,0204 g wasserfreies Salz (SP.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,0484 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ oder $+ 1H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,1462 g wasserfreies Salz (SP.)

Chlorid. $C_6HBr_4.SO_2Cl$. Sehr kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 120°.

Amid. $C_6HBr_4.SO_2.NH_2$. Krystallinisches Pulver. Bräunt sich bei 240°. Leicht löslich in Weingeist (SP.).

Pentabrombenzolsulfonsäure $C_6Br_5.SO_3H$. *Bildung.* Aus nitrirter Tetrabrombenzolsulfonsäure ($SO_3H.Br.NO_2.Br.Br.Br$) (BECKURTS, *A.* 181, 226; LANGFURTH, *A.* 191, 205) oder aus der isomeren Säure ($SO_3H.NO_2.BrBrBrBr$) durch Austausch von NO_2 gegen Br (SPIEGELBERG, HEINZELMANN, *A.* 197, 306). — Feine Blättchen und Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei etwa 190° (SP., H.). Die über H_2SO_4 getrocknete Säure hält ${}^1/_2H_2O$ (SP., H.). 100 g wässriger Lösung von 10° halten 0,545 g wasserfreie Säure (B.).

$NH_4.\bar{A}$. Blättchen; schwer löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Blätter. Krystallisirt auch wasserfrei in Nadeln und Tafeln (SP., H.). 100 g Lösung von 10,5° halten 0,1158 g wasserfreie

alz. — Ca.Ā$_2$ + $4H_2O$.Prismen. 100 g Lösung von 14° halten 0,773 g trocknes Salz. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. Blättchen. 100 g Lösung von 13° halten 0,0088 g wasserfreies Salz (SP., H.). — .g.Ā + $1^1/_2H_2O$. Warzen oder Nadeln. In Wasser schwer löslich.

Chlorid. $C_6Br_5.SO_2Cl$. Lange, schiefe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 153—154° SP., H.).

Amid. $C_6Br_5.SO_2NH_2$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Schwärzt sich bei 245—250°, ohne zu schmelzen.

Jodbenzolsulfonsäuren $C_6H_4J.SO_3H$.

1. o-Jodbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen J (BAHLMANN, *A.* 186, 325). — K.Ā + H_2O. Ziemlich schwer lösliche Krystalle. — Ba.Ā$_2$. Kleine Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid. $C_6H_4J.SO_2Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 51°.

Amid. $C_6H_4J.SO_2NH_2$. Feine Blättchen. Schmelzp.: 170°. In Wasser sehr schwer löslich.

2. p-Jodbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus Jodbenzol und rauchender Schwefelsäure (KÖRNER, PATERNÒ, *J.* 1872, 588); aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod (LENZ, *B.* 10, 1135). — Zerfliefsliche Nadeln. — NH_4.Ā. Mikroskopische Nadeln. — K.Ā. Nadeln. — Ca.Ā$_2$. Mikroskopische, rhombische Platten. — Ba.Ā$_2$. Mikroskopische Tafeln. In kaltem Wasser schwer löslich. — Pb.Ā$_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid. $C_6H_4J.SO_2Cl$. Grofse Platten (aus Aether). Schmelzp.: 86—87°.

Amid. $C_6H_4J.SO_2NH_2$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Schmelzp.: 183°.

Nitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_4(NO_2).SO_3H$. *Bildung.* Aus Nitrobenzol und rauchender Schwefelsäure entsteht die Metasäure in überwiegender Menge, die beiden anderen Säuren in sehr kleinen Quantitäten. Beim Nitriren der Benzolsulfonsäure entsteht zwar auch vorwiegend die m-Säure, die isomeren Säuren aber doch in etwas gröfserer Menge (LIMPRICHT, *A.* 177, 60). — *Darstellung.* Man mischt 200 g Benzol mit 300 ccm rauchender Schwefelsäure, hebt nach 1—2 Stunden das unverbundene Benzol ab und giebt tropfenweise Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) hinzu. Findet keine Einwirkung mehr statt, so fällt man mit viel Wasser, giefst vom ausgeschiedenen Dinitrobenzol ab und sättigt mit Kalkmilch. Die Lösung des Calciumsalzes fällt man mit Schwefelsäure und Weingeist und neutralisirt mit $BaCO_3$. Man trennt die drei Säuren durch fraktionirtes Krystallisiren der Baryumsalze. Besser jedoch ist es, die ersten Krystallisationen des Calciumsalzes mit K_2CO_3 zu zerlegen und das trockene Kaliumsalz mit dem gleichen Gewicht PCl_5 zu zerlegen. Man wäscht mit Wasser, löst das rohe Chlorid in Aether und destillirt, nach dem Entwässern über $CaCl_2$, einen Theil des Letzteren ab. Es krystallisirt das Chlorid der m-Säure, das man mit conc. Ammoniak übergiefst. Hierbei wird das Amid der m-Säure erhalten, welches man durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° im Rohr spaltet. Die späteren Krystallisationen des Calciumsalzes werden ebenso in Amide verwandelt und Letztere aus Wasser krystallisirt. Erst scheidet sich das am schwersten lösliche Amid der o-Säure aus, dann folgt das Amid der m-Säure und zuletzt das Amid der p-Säure, welches in Wasser am leichtesten löslich ist. Man zerlegt die Amide mit HCl im Rohre bei 150° (LIMPRICHT).

Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge liefern die Nitrobenzolsulfonsäuren erst Azobenzoldisulfonsäuren und dann Hydrazobenzolsulfonsäuren.

1. o-Nitrobenzolsulfonsäure. Die Salze sind sehr leicht löslich. Reduktionsmittel führen die Säure in o-Amidobenzolsulfonsäure über. — NH_4.Ā. Lange Nadeln. — KĀ. Kleine Nadeln. Ist das am schwersten lösliche Salz der o-Säure. — Ba.Ā + H_2O. Warzen. — Pb.Ā$_2$ + $3H_2O$. Grofse, vierseitige Tafeln.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$. Weifse Prismen. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn. Schmelzp.: 67°.

Amid $C_6H_4(NO_2).SO_2NH_2$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Schmelzp.: 186°.

2. m-Nitrobenzolsulfonsäure. Die freie Säure bildet grofse, flache, zerfliefsliche Blätter. Sie wird von rauchender Salpetersäure beim Kochen nicht angegriffen. — Salze: LIMPRICHT; vrgl. ROSE, *Z.* 1871, 234. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_3$. — Na.Ā. — K.Ā. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 7° 1,696—1,976 g. Salz. — Mg.Ā$_2$ + $4H_2O$. — Ca.Ā$_2$ + $2H_2O$. Tafeln. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 5,5—7° 6,376 g wasserfreies Salz. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. Kleine Prismen. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 7° 2,072—2,100 g wasserfreies Salz. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 43,1—43,7 Thle. wasserfreies Salz (MEYER, STÜBER, *A.* 193, 34). — Zn.Ā$_2$ + $3H_2O$. — Pb.Ā$_2$ + $2H_2O$. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 10° 276 g wasserfreies Salz. — Cu.Ā$_2$ + H_2O (?) (L.). Hält $4H_2O$ (ROSE). — Auf eine wässrige Lösung des Silbersalzes ist Brom ohne Wirkung.

Chlorid $C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$. Vierseitige Säulen. Schmelzp.: 60,5°. Wird von Zinn und Salzsäure in die Verbindung $C_6H_4(NH_2).SH.HCl$ übergeführt (GLUTZ, SCHRANK, *J. pr.* (2) 2, 223).

Amid $C_6H_4(NO_2).SO_2NH_2$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 161°. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol. Wird von alkoholischem Schwefelammonium in m-Amidobenzolsulfonsäureamid übergeführt.

3. p-Nitrobenzolsulfonsäure. Salze: LIMPRICHT. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_3$. Blätter. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 7° 8,572 g Salz. — K.Ā. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 7° 3,728 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Aus feinen, glimmerartigen Blättchen bestehende Warzen. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 6° 4,616 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 5,5° 11,792 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$. Rothes Öl.

Amid $C_6H_4(NO_2).SO_2NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 131°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Nitrobenzoldisulfonsäuren $C_6H_3(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen der m-Benzoldisulfonsäure mit höchst conc. Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei Nitrobenzoldisulfonsäuren (HEINZELMANN, *A.* 188, 160). Man neutralisirt mit Baryt und erhält zunächst Nadeln des Baryumsalzes der α-Säure und dann Warzen des Salzes der β-Säure.

1. α-Säure. Symmetrische m-Säure ($SO_3H : SO_3H : NO_2 = (1:3:5)$(?). Zerfließliche Nadeln. Hält Krystallwasser. Die neutralen Salze sind leicht löslich; saure Salze konnten nicht erhalten werden. — $(NH_4)_2.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Säulen. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch mit 4 und mit $6H_2O$; — $Ba.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2 + Ba(HO)_2 + 15H_2O$. Entsteht aus dem neutralen Salz auf Zusatz von Ätzbaryt (HEINZELMANN, *A.* 190, 222). — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser; — $Pb.\bar{A} + PbO + 2^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung des neutralen Salzes mit Bleiessig (*A.* 190, 223). — Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā.

Chlorid $C_6H_3(NO_2).(SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz, PCl_5 und $POCl_3$ bei 120°. — Schmelzp.: 96°. Aus der Lösung in Toluol krystallisirt eine wenig beständige Verbindung $C_6H_3(NO_2).(SO_2Cl)_2.C_7H_8$.

Amid $C_6H_3(NO_2)(SO_2NH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und NH_3. — Blättchen. Schmelzp.: 242°.

2. (a)-m-Säure ($SO_3H : SO_3H : NO_2 = 1:3:4$). Die freie Säure bildet einen Syrup. Ihre Salze sind viel leichter löslich als jene der α-Säure.

$(NH_4)_2.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$(?). — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Warzen, aus feinen Nadeln zusammengesetzt. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Feine Nadeln.

Chlorid $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)_2$. Braunes Oel; giebt mit Ammoniak ein braunes, in Wasser unlösliches Harz.

3. Säure aus Dinitrobenzoldisulfonsäure. *Bildung.* Man reducirt $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$ durch Schwefelammonium zu Nitranilindisulfonsäure und behandelt Letztere mit Aethylnitrit (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Die Säure krystallisirt nicht. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nadeln.

Dinitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_3(NO_2)_2(SO_3H)$. 1. o-Dinitrobenzolsulfonsäure *Bildung.* m-Nitrobenzolsulfonsäure wird mit (dem gleichen Volumen) rauchender Schwefelsäure und (dem 3 fachen Volumen) höchst concentrirter Salpetersäure 14—16 Tage lang in gelindem Sieden erhalten. Man verjagt die überschüssige Salpetersäure und bindet an Baryt. In den Mutterlaugen des Baryumsalzes ist das Salz einer isomeren Säure enthalten (LIMPRICHT, *B.* 9, 554; SACHSE, *A.* 188, 144). — Die freie Säure bildet zerfließliche Krystalle. — $(NH_4).C_6H_3(NO_2)_2(SO_3)$. Blättchen und Tafeln. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$, Säulen, in Wasser leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen.

Chlorid $C_6H_3(NO_2)_2(SO_2Cl)$. Warzen. Schmelzp.: 89° (S.).

Amid $C_6H_3(NO_2)_2(SO_2NH_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 238° (S.).

2. m-Dinitrobenzolsulfonsäure. *Bildung.* m-Dinitrobenzol verbindet sich sehr schwer mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT).

Dinitrobenzoldisulfonsäure $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei sehr langem Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Schwefelsäure und höchst conc. Salpetersäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Die freie Säure ist krystallinisch; ihre Salze sind leicht löslich.

$Na_2.C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2 + 3H_2O$. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. — $Cu.\bar{A} + 3H_2O$.

Chlorid $C_6H_2(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$. Schiefe, vierseitige Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

iid $C_6H_2(NO_2)_2(SO_2NH_2)_2$. Lange Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vor-schmelzen.

omnitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_3Br(NO_2)SO_3H$. 1. Nitrirte o-Brombenzol-säuren. Beim Erwärmen von o-Brombenzolsulfonsäure mit höchst conc. Salpeter-ntsteht die α-Bromnitrosulfonsäure, neben sehr wenig der β-Säure. Man bindet an und erhält zunächst das Baryumsalz der α-Säure in Nadeln (BAHLMANN, *A.* 186, 315). Säure $C_6H_3Br(NO_2)(SO_3H) + 2H_2O(SO_3H:Br:NO_2 = 1:2:5)$ Schwachgelbe, grofse, äulen. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Schmelzp.: 130—135°. Durch ion geht die Säure in m-Amidobenzolsulfonsäure über. Beim Austausch der NO_2-gegen Brom resultirt die Sulfonsäure des p-Dibrombenzols. — NH_4.Ā. — Na.Ā. — Ca.$Ā_2$ + $4H_2O$. Nadeln. — Ba.$Ā_2$ + $5H_2O$. Lange Nadeln. 100 ccm der wässrigen ıalten bei 16° 0,527 g wasserfreies Salz. — Zn.$Ā_2$ + $7H_2O$. Säulen. — Pb.$Ā_2$ + $5H_2O$. leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā.

lorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Grofse rhombische Tafeln. Schmelzp.: 92°.
aid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 205°.

Säure — K.Ā. — Ba.$Ā_2$. Blättchen. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 8° Salz.

lorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 97°.
aid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 215°.

ure aus p-Bromnitrobenzol und rauchender Schwefelsäure bei 120° (AUGUSTIN, 3. 8, 1559). — K.Ā. Nadeln. — Ca.$Ā_2$ + $6^1/_2H_2O$. Schiefwinklige Prismen. — Ba.$Ā_2$ '. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $3^1/_2H_2O$. — Vielleicht ist diese Säure identisch irter o-Brombenzolsulfonsäure (α-Säure).

itrirte m-Brombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br:NO_2 = 1:3:6$). *Darstellung.* Eintragen von m-brombenzolsulfonsaurem Baryum (BERNDSEN, *A.* 177, 95) oder der äure (THOMAS, *A.* 186, 124) in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). — Die freie Säure tallinisch. Sie wird durch Reduktionsmittel in o-Amidobenzolsulfonsäure überge-Ersetzt man darin die Nitrogruppe durch Brom, so resultirt die Sulfonsäure des mbenzols. Beim Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak auf 160° ent-midonitrobenzolsulfonsäure, neben etwas p-Bromnitrobenzol (T.). — NH_4.Ā. 100 wässrigen Lösung halten bei 7° 0,894—0,924 g Salz (B.). — K.Ā. — Ca.$Ā_2$ + $6H_2O$. , + $3H_2O$. Kleine rhombische Prismen. 100 ccm der Lösung halten bei 7° 2,272—2,421 g eies Salz (B.). — Pb.$Ā_2$ + $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā + $1^1/_2H_2O$.

lorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Flache Säulen. Schmelzp.: 83° (T.).
iid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 160—170°.

-Brom-m-Nitrobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NO_2 : Br = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Eintragen von fein zerriebenem p-brombenzolsulfonsaurem Baryum in Salpetersäure Gew. = 1,5) (GOSLICH, *A.* 180, 98; vergl. FRICKE, *J. pr.* [2] 2, 225). Aus o-Brom-ızol und $H_2S_2O_7$ (AUGUSTIN, POST, *B.* 8, 1559; ANDREWS, *B.* 13, 2127). — *Dar-ŗ.* Man löst 1 Thl. Brombenzol in einem Gemisch von 1 Thle. H_2SO_4 und 1 Thle. sirter Pyroschwefelsäure, giebt 2 Thle. $Ba(NO_3)_2$ hinzu, verdunstet im Wasserbade und ann mit $BaCO_3$ (ANDREWS).

: Säure wird von Schwefelammonium zu Bromamidobenzolsulfonsäure reducirt und e geht beim Erhitzen mit HJ auf 120° in m-Amidobenzolsulfonsäure über. lze: GOSLICH; ANDREWS. — $NH_4.C_6H_3Br(NO_2)(SO_3)$. 100 ccm wässriger Lösung von n 5,63 g Salz. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° entsteht Amido-zolsulfonsäure (G.). — K.Ā. Blättchen. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 006 g Salz (G.); bei 15° 0,981 Thle. Salz (A.). — Ca.$Ā_2$ + $2^1/_2H_2O$. 100 ccm Lösung ei 8,75° 4,49 g wasserfreies Salz (G.). Hält $2H_2O$ (AUGUSTIN, POST). — Ba.$Ā_2$ + . Lange Nadeln. 100 ccm Lösung halten bei 9° 1,44 g wasserfreies Salz (G.). Hält 100 Thle. wässriger Lösung halten bei 15° 1,682 Thle. wasserfreies Salz (A.). — Zn.$Ā_2$ Nadeln (A.). — Pb.$Ā_2$ + $2H_2O$ (G.). — Cu.$Ā_2$ + $9^1/_2H_2O$. Hell smaragdgrüne Nadeln eristisch) (A.).

lorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Säulen. Schmelzp.: 56—57° (G.). Erweicht zwischen (A.).

aid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 177° (G.). Sehr schwer löslich ser, leichter in Alkohol (A.).

omnitrobenzoldisulfonsäure $C_6H_2Br(NO_2)(SO_3H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus enzoldisulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). Durch Schwefelammonium wird zunächst Nitroamidobenzoldisulfonsäure dargestellt und in Letzterer NH_2 gegen usgetauscht. — Die freie Säure bildet in Wasser und Weingeist leicht lösliche, che Tafeln. Das NH_4-, Ba- und Pb-Salz krystallisiren nicht.

Dibromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_2Br_2(NO_2)(SO_3H)$.

1. Nitrirte o-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H : Br : Br : NO_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Beim Kochen von o-Dibrombenzolsulfonsäure mit höchst conc. Salpetersäure (GOSLICH, *A.* 186, 152). — Krystallinische Masse. Geht bei der Reduktion über in (a-)o-Dibromanilinsulfonsäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 279). — $NH_4.\bar{A}$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$, Mikroskopische Nadeln. Krystallisirt auch mit $6H_2O$ in langen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 7° 0,83—0,92 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g Lösung halten bei 11° 0,81 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 98—99°.

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 210—211°.

2. Unsymmetrische a-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br:Br:NO_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Erwärmen der Säure ($SO_3H : Br_2 = 1:2:4$) mit höchst conc. Salpetersäure (BAESSMANN, *A.* 191, 235). — Die freie Säure bildet zerfließliche Nadeln und Prismen. Sie enthält Krystallwasser. Die wasserfreie Säure schmilzt oberhalb 200° unzersetzt. Durch Reduktionsmittel wird sie in die Dibromamidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br_2 = 1:5:2:4$) übergeführt. — $K.\bar{A}$. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 22° 1,370 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Klinorhombische Prismen. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 22° 0,9167 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blätter; leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Quadratische Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 115,5°.

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2NH_2$. Gelbe, mikroskopische Tafeln. Schwärzt sich bei 200° ohne zu schmelzen.

3. (s-)m-Dibrom-o-Nitrobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NO_2:Br:Br = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der symmetrischen m-Dibrombenzolsulfonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (LENZ, *A.* 181, 32). — Die Constitution der Säure ergiebt sich daraus, dass bei der Reduktion eine von der Dibromsulfanilsäure ($SO_3 : NH_2 : Br = 1:4:3:5$) verschiedene Säure gebildet wird. Sie kann daher nur die obige Constitution besitzen. — Die freie Säure krystallisirt in wasserhaltigen Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser und leicht in Weingeist oder Aether lösen. — $NH_4.\bar{A}$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 230° entsteht ein Salz $NH_4.C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)(SO_3)$ — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 20° 1,0764 g krystallisirtes Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in Rhomboëdern und mit $4H_2O$ in Tafeln. 100 g Lösung halten bei 20° 0,7244 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. 100 g Lösung halten bei 20° 0,1182 g krystallisirtes Salz.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Tafeln. Schmelzp.: 118—121°.

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2NH_2$. Mikroskopische Krystalldrusen. Schwärzt sich bei 300°, ohne zu schmelzen.

4. p-Dibromnitrobenzolsulfonsäure $C_6H_2Br_2(NO_2)(SO_3H) + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Dibrombenzolsulfonsäure mit conc. Salpetersäure (HÜBNER, WILLIAMS, *A.* 167, 121; BORNS, *A.* 187, 358). — Die freie Säure bildet kleine, sehr hygroskopische Prismen. Schwärzt sich bei 100°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und auch in Aether. — $NH_4.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$ (?) (H., W.). Hält $1H_2O$ (B.). — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Säulen (B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch mit 6 und $9H_2O$ (B.). — $Sr.\bar{A}_2$ (H., W.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser (H., W.). Hält $3H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 9,35 g wasserfreies Salz (B.). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$ (H., W.).

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Dickes Oel, in welchem einige Krystalle eingebettet sind (B.).

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2NH_2$. Kleine Säulen. Schmelzp.: 178°.

Tribromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6HBr_3(NO_2)(SO_3H)$.

1. Sulfonsäure des unsymmetrischen Tribrombenzols $C_6HBr_3(NO_2)(SO_3H) + 3H_2O$ ($SO_3H : Br : Br : Br : NO_2 = 1:2:4:5:3$). *Bildung.* Beim Erwärmen von (a-)Tribrombenzol-(s-)Sulfonsäure mit höchst conc. Salpetersäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 284). — Schiefrhombische Säulen. Schmilzt wasserhaltig bei 125° und wasserfrei bei 140—141°. Beim Austausch von NO_2 gegen Br entsteht (v-)Tetrabrombenzol-Sulfonsäure.

$NH_4.\bar{A}$. Nadeln. 100 g wässriger Lösung von 6,5° halten 1,6547 g Salz. — $K.\bar{A}$. Blätter. 100 g Lösung von 8° halten 1,1738 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 8° halten 1,912 g wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 9° halten 0,6686 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Prismen. 100 g Lösung von 7° halten 0,8459 g wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. 100 g Lösung von 7° halten 0,4536 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 143°.

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2NH_2$. Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Bräunt sich bei 250°.

2. Derivat des symmetrischen Tribrombenzols $C_6HBr_3(NO_2)(SO_3H) + 2H_2O$ (SO_3H : Br : Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6 : 3). *Bildung.* Die Sulfonsäure des s-Tribrombenzols wird mit conc. Salpetersäure erwärmt (LANGFURTH, *A.* 191, 196; BÄSSMANN, *A.* 191, 215; vrgl. KNUTH, *A.* 186, 296; REINKE, *A.* 186, 278). — Die freie Säure krystallisirt in zerfließlichen, monoklinen Prismen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 202°. Mit rauchender Salzsäure auf 180° erhitzt, zerfällt sie in H_2SO_4 und $C_6H_2Br_3(NO_2)$ (Schmelzp.: 125°).

K.Ā. Nadeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 5° 0,657—0,754 g (B.), bei 11° = 1,286—1,318 g (L.) Salz. — $Ba.Ā_2 + H_2O$. 100 g Lösung halten bei 3° 0,209 g (B.), bei 12° 0,266—0,323 g (L.) wasserfreies Salz. — $Pb.Ā_2 + 9H_2O$. 100 g Lösung halten bei 4° 0,831 g (B.), bei 10° 0,857—0,920 g (L.) wasserfreies Salz. — $Pb.Ā_2.PbO + 6$ (oder + 7) H_2O (B.).

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 143—145°.

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Mikroskopische Nadeln. Sintert bei 175—182° zusammen. Zersetzt sich beim Schmelzen.

3. Sulfonsäure des benachbarten Tribrombenzol ($SO_3H:Br_3:NO_2$=1:3:4:5:6). *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der Tribrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br_3$ = 1:3:4:5) in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (LENZ, *A.* 181, 40). — Die freie Säure bildet nicht hygroskopische Blättchen. — $NH_4.Ā + H_2O$. — $K.Ā + H_2O$. 100 g Lösung halten bei 18° 0,164 g krystallisirtes Salz. — $Ca.Ā_2 + 3H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 20° 1,0432 g krystallisirtes Salz. — $Ba.Ā_2 + 4H_2O$. Prismen. 100 g Lösung halten bei 18° 0,0744 g krystallisirtes Salz. — $Pb.Ā_2 + H_2O$. 100 g Lösung halten bei 20° 0,1408 g krystallisirtes Salz.

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Schmelzp.: 116°.

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2NH_2$. Pulver. Schmelzp.: 202°.

Tribromdinitrobenzolsulfonsäure $C_6Br_3(NO_2)_2(SO_3H) + 3H_2O$($SO_3H$.Br.$NO_2$.Br NO_2.Br). *Bildung.* Beim Kochen der Sulfonsäure des symmetrischen Tribrombenzols mit höchst conc. Salpetersäure (BÄSSMANN, *A.* 191, 239). — Lange orthorhombische Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter 100°; im wasserfreien Zustande bei 216° unter theilweiser Zersetzung. Beim Erhitzen mit Wasser auf 230° tritt Spaltung in H_2SO_4 und Tribromdinitrobenzol ein. Schwefelammonium wirkt nicht auf die Säure, mit Zinn und Salzsäure erhält man aber Bromdiamidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br:NH_2$ = 1:3:4:5).

$NH_4.Ā + H_2O$. — $K.Ā + H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 23° 0,4143 g wasserfreies Salz. — $Ca.Ā_2 + 7^1/_2H_2O$. — $Ba.Ā + 9H_2O$. Blätter. 100 g Lösung halten bei 22° 0,862 g wasserfreies Salz. — $Pb.Ā_2 + 9H_2O$. 100 g Lösung halten bei 20° 0,9543 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6Br_3(NO_2)_2.SO_2Cl$. Sechsseitige rhombische Tafeln. Schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Amid $C_6Br_3(NO_2)_2.SO_2NH_2$. Nadeln. Schmilzt bei 255—260° unter Zersetzung.

Tetrabromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6Br_4(NO_2)SO_3H$. 1. Säure des unsymmetrischen Tetrabrombenzols $C_6Br_4(NO_2)(SO_3H) + 4H_2O$($SO_3H$.BrBrBr.$NO_2$.Br). *Bildung.* Beim Erhitzen der Tetrabrombenzolsulfonsäure ($SO_3H : Br_4$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) mit conc. Salpetersäure (LANGFURTH, *A.* 191, 202). — Krystallisirt aus conc. Salzsäure in Blättern. Beim Erhitzen mit dieser Säure auf 200° zerfällt sie in H_2SO_4 und Tetrabromnitrobenzol (Schmelzp.: 96°). Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromamidobenzol- und dann zu Dibromamidobenzolsulfonsäure reducirt. — $K.Ā + 1^1/_2H_2O$. — $Ba.Ā_2 + 9H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 16° 0,103 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6Br_4(NO_2).SO_2Cl$. Kleine Tafeln. Schmelzp.: 147,5°.

Amid $C_6Br_4(NO_2).SO_2NH_2$. Krystallpulver.

2. Säure des benachbarten Tetrabrombenzols $C_6Br_4(NO_2)(SO_3H) + H_2O$($SO_3H$. NO_2.BrBrBrBr). *Bildung.* Beim Erwärmen der Sulfonsäure des v-Tetrabrombenzols mit höchst concentrirter Salpetersäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 297). — Feine Nadeln (aus Wasser). Wird aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure in feinen Blättchen gefällt. Schmilzt (wasserfrei) bei 171—173°. — $NH_4.Ā$. Blättchen. 100 g wässriger Lösung von 11° halten 0,4567 g Salz. — $K.Ā + H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,1738 g wasserfreies Salz. — $Ca.Ā_2 + H_2O$. 100 g Lösung von 13° halten 2,7537 g wasserfreies Salz. — $Ba.Ā_2 + 4H_2O$. Prismen oder (+ $9H_2O$) Nadeln. 100 g Lösung von 12° halten 0,2168 g wasserfreies Salz. — $Pb.Ā_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Tafeln. 100 g Lösung von 11° halten 0,0424 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6Br_4(NO_2).SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 172—173°.

Amid $C_6Br_4(NO_2).SO_2NH_2$. Mikroskopische Blättchen. Bräunt sich bei 260°.

2. Sulfonsäuren des Toluols C_7H_8.

Toluolsulfonsäuren $C_7H_7(SO_3H) = CH_3.C_6H_4.SO_3H$. Beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure entsteht wesentlich p-Säure, neben wenig o-Säure (ENGEL-

HARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 617). Lässt man in siedendes Toluol allmählich conc. Schwefelsäure einfliefsen, so wird nur p-Säure gebildet (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1167). Hat man Toluol unter Erwärmen in rauchender Schwefelsäure gelöst, so entfernt man durch Kalk die meiste Schwefelsäure, fällt den Rest mit Aetzbaryt, leitet CO_2 in die Lösung und versetzt mit K_2CO_3. Beim Verdunsten der Lösung krystallisiren zunächst Prismen des p-Salzes (E., L.). Den Rest der Kalisalze zerlegt man mit PCl_5 und scheidet aus dem Gemenge der Chloride durch Abkühlen auf — 15° und Absaugen möglichst alles festes p-Toluolsulfonsäurechlorid ab. — Nach FAHLBERG (*B.* 12, 1048) entsteht aus Toluol und Schwefelsäure keine m-Toluolsulfonsäure. — Bei der Einwirkung von Schwefelsäurechlorid SO_3HCl auf Toluol entstehen alle 3 Toluolsulfonsäuren. Zu ihrer Trennung übergiefst man allmählich, unter Abkühlen auf 10°, je 150—200 g SO_3HCl mit 60—80 g Toluol. Das Produkt wird in Eiswasser gegossen und die abgeschiedenen Sulfonsäurechloride filtrirt. Durch Abkühlen der Letzteren auf — 20° scheidet man p-Sulfonsäurechlorid ab, die davon abgesogenen flüssigen Chloride werden durch NH_3 in Amide übergeführt und letztere durch Alkohol getrennt. — Die von den Sulfonchloriden getrennte saure Flüssigkeit wird mit $CaCO_3$ und dann mit K_2CO_3 behandelt und aus den Kalisalzen Amide dargestellt (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1848).

1. o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Entsteht nur in kleiner Menge beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure. — Aus p-Brom-o-Toluolsulfonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (TERRY, *A.* 169, 27); aus p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen H (JENSSEN, *A.* 172, 235). Durch Behandeln des Diazoderivates von o-Toluidin mit schwefliger Säure (MÜLLER, *Bl.* 12, 1348). — Die freie Säure bildet grofsblättrige Krystalle. Hält $2H_2O$ (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1851). Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Salicylsäure. — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Cyankalium wird das Nitril der o-Toluylsäure gebildet (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 242). — $NH_4.\bar{A}$ (CL., W.). — $Na\bar{A} + H_2O$ (CL., W.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Monokline Tafeln (T.) — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Weingeist. 1 Thl. Salz löst sich in 26 Thln. Wasser von 12° (CL., W.). — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (CL., W.). — $Pb\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol (T.). Hält $1H_2O$; in Wasser schwer löslich (CL., W.) — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (CL., W.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (CL., W.). — $Ag.\bar{A}$ (CL., W.).

Chlorid $C_7H_7.SO_2.Cl$. Oelig.

Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$. Oktaëder (aus Weingeist); tetragonale Krystalle (MÜGGE, *J.* 1879, 756). Schmelzp.: 153—154°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. 1 Thl. löst sich in 958 Thln. Wasser von 9° und in 28 Thln. Alkohol von 5° (CLAESSON, WALLIN).

2. m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Entsteht nur in kleiner Menge beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure (?). — Aus o-Brom-m-Toluolsulfonsäure mit Natriumamalgam (MÜLLER, *A.* 169, 47); aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 202) und aus o-Toluidin-m-Sulfonsäure (PAGEL, *A.* 176, 297) durch Austausch von NH_2 gegen H. — Durch Behandeln eines m-Toluidindiazosalzes mit SO_2 (MÜLLER, *B* 12, 1348). — Die freie Säure krystallisirt mit $1H_2O$ in zerfliefslichen, sehr dünnen Krystallschuppen (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1851). — $NH_4.\bar{A}$ (CLAESSON, WALLIN). — $Na.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ (M.). — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Blätter (M.). Hält $1H_2O$ (CL., W.). — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (CL., W.). — $Ca.\bar{A}_2$. Ist in kaltem Alkohol löslicher als in heifsem (M.). Hält $3H_2O$ (CL., W.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Hält $1H_2O$; 1 Thl. Salz löst sich in 4,4 Thln. Wasser von 12° (CL., W.). — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Cd.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (CL., W.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (PCHM.). Hält $2H_2O$ (M., PAGEL); hält $3H_2O$ (CL., W.). — $Mn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Ag.\bar{A}$ (CL., W.).

Chlorid $C_7H_7.SO_2.Cl$. Oel.

Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$. Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 104° (PAGEL); 107° (MÜLLER); 107—108° (CLAESSON, WALLIN). Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. 1 Thl. löst sich in 248 Thln. Wasser von 9° in 5,7 Thln. Alkohol bei 5° (CL., W.).

3. p-Toluolsulfonsäure. Die freie Säure krystallisirt mit $4H_2O$ in Blättchen oder Prismen (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1851). Beim Schmelzen mit überschüssigem Aetzkali werden p-Kresol und p-Oxybenzoësäure gebildet. — Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit ameisensaurem Natrium resultirt p-Toluylsäure (REMSEN, *B.* 8, 1412).

$NH_4.C_7H_7SO_3$ (CLAESSON, WALLIN). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Rektanguläre Tafeln (CL., W.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Tafeln und Prismen. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse Tafeln (CL., W.). $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline (?) Prismen (CL., W.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange, haarfeine Krystalle. 1 Thl. Salz löst sich bei 12° in 4,8 Thln. Wasser (CL., W.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Cd.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Pb.\bar{A}_2$. Lange Nadeln. In Wasser weniger löslich als das Salz

der o-Säure. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Ag.\bar{A}_2$. Lange Tafeln (CL., W.).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_7SO_3$. Aus dem Chlorid (JAWORSKY, *Z.* 1865, 221) oder Bromid (OTTO, *A.* 142, 100) und Alkohol. — Krystalle. Schmelzp.: 32—33°.

Chlorid $C_7H_7SO_2.Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 69°. Wird sehr schwer von Wasser zerlegt.

Bromid $C_7H_7SO_2.Br$. *Bildung.* Aus Toluolsulfinsäure $C_7H_7.SO_2H$ und Brom (OTTO, *A.* 142, 98). — Monokline Säulen. Schmelzp.: 96°.

Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 137°. Verhält sich wie eine Säure. Verdunstet man eine Lösung desselben in (1 Mol.) Aetzkali zur Trockne, so entzieht Alkohol dem Rückstande Nadeln des Salzes $C_7H_7SO_2.NHK + H_2O$ (WOLKOW). — Löslich in 515 Thln. Wasser bei 9° und in 13, 5 Thln Alkohol bei 5° (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1853).

Succinyl-p-Toluolsulfonsäureamid $C_{11}H_{11}NSO_4 = C_7H_7SO_2.N.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Aus p-Toluolsulfonsäureamid und Chlorsuccinyl (WOLKOW, *Z.* 1870, 580). — Vierseitige Prismen (aus Aether). Sehr schwer löslich in Aether. Löst sich in Ammoniak; aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure ein Gemenge der Säuren $C_7H_7SO_2.N_2.C_4H_4O_2.H_3$ und $(C_7H_7SO_2)_2N_2.C_4H_4O_2.H_2$, von denen sich nur die erstere in kochendem Wasser löst.

Säure $C_7H_7.SO_2.N_2.C_4H_4O_2.H_3$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol. Schmelzp.: 180°. Entwickelt beim Kochen mit Kali Ammoniak. — $C_7H_7SO_2.N_2(C_4H_4O_2)AgH_2 + H_2O$. Nadeln, leicht löslich in siedendem Wasser.

Säure $(C_7H_7SO_2)_2N_2(C_4H_4O_2)H_2$. Unlöslich in siedendem Wasser, krystallisirt aus heifsem Alkohol in flachen Nadeln. Die Lösung in NH_3 giebt mit $BaCl_2$ und $AgNO_3$ Niederschläge von $(C_7H_7SO_2)_2N_2.C_4H_4O_2.Ba$, resp. $(C_7H_7SO_2)_2.N_2.C_4H_4O_2.Ag_2$.

Säure $(C_7H_7SO_2).N(C_4H_4O_2)H.(OH)$. Kocht man das Rohprodukt der Einwirkung von Chlorsuccinyl auf p-Toluolsulfosäureamid mit Wasser aus, so bleibt die zweibasische Säure ungelöst, während die Säure $C_7H_7SO_2.N.C_4H_4O_2.H_2O$ in Lösung geht (WOLKOW). Diese bildet flache Nadeln, zerlegt kohlensaure Salze und giebt, nach dem Neutralisiren durch Natron, mit Silberlösung einen Niederschlag $(C_7H_7SO_2).N.C_4H_4O_2.Ag_2O$.

4. Benzylsulfonsäure $C_6H_5.CH_2.SO_3H$. Die Benzylsulfonsäure unterscheidet sich von den isomeren Toluolsulfonsäuren dadurch, dafs in ihr die Sulfurylgruppe SO_3H in der Seitenkette befindlich ist. Sie entspricht vollkommen den Sulfonsäuren der Fettreihe. Wie jene entsteht sie bei der Oxydation von Benzyldisulfid $(C_6H_5.CH_2)_2S_2$ mit Salpetersäure (BARBAGLIA, *B.* 5, 688). Leichter gewinnt man sie durch Kochen von Chlorbenzyl mit Kaliumsulfitlösung (BÖHLER, *A.* 154, 50). Man reinigt das Kaliumsalz durch Umkrystallisiren aus Alkohol. — Die freie Säure bildet sehr hygroskopische Krystalle. — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit PCl_5 entstehen Benzylchlorid, $SOCl_2$ und $POCl_3$; beim Erhitzen desselben mit KCy wird Cyanbenzyl $C_6H_5.CH_2CN$ erhalten (BARBAGLIA, *B.* 5, 270). — **Salze:** BÖHLER. — $K.C_7H_7SO_3 + H_2O$. Rhombische Säulen. $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallblätter. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Blätter, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Blätter. — $Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Krystallschuppen.

Toluoldisulfonsäuren $C_7H_8S_2O_6 = CH_3.C_6H_3(SO_3H)_2$. 1. α-Säure (a-Toluol-m-Disulfonsäure) ($CH_3 : SO_3H : SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Toluolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° (HAKANSON, *B.* 5, 1085), und zwar sowohl von p- als auch von o-Toluolsulfonsäure (CLAESSON, BERG, *B.* 13, 1170); aus Toluol und krystallisirter, rauchender Schwefelsäure (GNEHM, FORRER, *B.* 10, 542); beim Einleiten von Toluoldampf in auf 240° erhitzte gewöhnliche Schwefelsäure (GNEHM, *B.* 10, 1276). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit conc. oder rauchender Schwefelsäure (FAHLBERG, *B.* 12, 1052). — Die freie Säure ist dickflüssig. Beim Schmelzen der Säure mit Aetzkali entstehen Isorcin und Salicylsäure. Chromsäuregemisch oxydirt langsam zu Benzoëdisulfonsäure $C_6H_3(CO_2H)(SO_3H)_2$ (H.).

$(NH_4)_2.C_7H_6(SO_3)_2 + H_2O$. Sechsflächige Prismen oder Tafeln. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Krystallkrusten. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Krystallisirt schwer. 1 Thl. Salz wird bei 17° von 1,33 Thln. Wasser gelöst (H.). Unlöslich in Alkohol (Unterschied von den Toluolmonosulfonsäuren. Reinigen des Disulfonsäuresalzes durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol).

Chlorid $C_6H_3(CH_3)(SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 52°.

Amid $C_6H_3(CH_3).(SO_2.NH_2)_2$. Prismen. Schmelzp.: 185—186°. Ziemlich löslich in warmem Wasser. Sehr leicht löslich in Ammoniak (FAHLBERG). Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Disulfaminbenzoësäure; leitet man während dieser Oxydation CO_2 ein, so wird keine Disulfaminsäure gebildet, sondern Disulfobenzoësäure. Diese Säure entsteht auch, obwohl schwieriger, bei der Oxydation des Toluoldisulfonsäureamids mit Chromsäuregemisch (FAHLBERG, *Am.* 2, 192).

2. β-Säure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der α-Säure, beim Erhitzen von Toluolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° (HAKANSON).

$Ba.\bar{A} + H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 11,66 Thl. Wasser.

Chlorid $C_7H_6(SO_2Cl)_2$. Krystalle, weniger leicht löslich in Aether als das α-Chlorid Schmelzp.: 94°.

Amid $C_7H_6(SO_2.NH_2)_2$. In Wasser weniger löslich als α-Amid. Schmelzp.: 216°.

3. γ-Säure. *Bildung.* Man erhitzt 4—5 Stunden lang ein Gemenge von je 10 g Toluol, 1 g P_2O_5 und 2 g Vitriolöl auf 230° (SENHOFER, *A.* 164, 126). — Die freie Säure ist krystallinisch, fängt aber bereits bei 100° an sich zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Salicylsäure und Isorcin. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit ameisensaurem Natrium wird Isoxylidinsäure $C_9H_8O_4$ gebildet.

$K_2.\bar{A} + H_2O$. Kurze Prismen. Unlöslich in starkem Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 3^1/_2H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als amorpher Niederschlag erhalten. — $Cd.\bar{A}$. Gummi. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + 2H_2O$.

Toluoltrisulfonsäure $C_7H_8S_3O_9 + 6H_2O = CH_3.C_6H_2(SO_3H)_3$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. α-toluoldisulfonsaures Kalium mit 3 Mol. $SO_3.HCl$ allmählich auf 240°, stellt aus der gebildeten Säure erst ein Baryum-, dann das Kaliumsalz dar und zerlegt dieses durch PCl_5. Das erhaltene Chlorid wird erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschen und endlich durch Erhitzen mit 12 Thln. Wasser auf 130—140° zerlegt (CLAESSON, *B.* 14, 307). — Lange, feine Nadeln. Verliert bei 100° $3H_2O$ und schmilzt dann bei 145°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_3.C_7H_5S_3O_9 + 3^1/_2H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln; leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_7H_5S_3O_9)_2 + 14H_2O$. Krystalle, in Wasser leicht löslich. — $Pb_3(C_7H_5S_3O_9)_2 + 8H_2O$ Undeutliche Krystalle.

Chlorid $C_7H_5(SO_2Cl)_3$. Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 153°. Sehr schwer löslich in siedendem Aether.

Amid $C_7H_5(SO_2.NH_2)_3$. Mikroskopische Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Ammoniak.

Chlortoluolsulfonsäuren $C_7H_7ClSO_3 = CH_3.C_6H_3Cl.SO_3H$.

1. o-Chlortoluol-m-Sulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Chlortoluol und rauchender Schwefelsäure (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 790). — Von Natriumamalgam wird die Säure in m-Toluolsulfonsäure übergeführt. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ Grofse, quadratische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ — $Cu.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Reguläre, blaue Krystalle (charakteristisch).

2. Sulfonsäuren des p-Chlortoluols. Beim Lösen von p-Chlortoluol in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (α und β), die man durch Binden an Baryt trennt. Erst krystallisirt das Salz der α-Säure in Blättern (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 362).

α-Säure. Die freie Säure bildet zerfliefsliche Nadeln. Beim Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit 2 Thln. Aetzkali werden Orcin $C_7H_6(OH)_2$, Salicylsäure, neben wenig p-Oxybenzoësäure, und Kresol $C_7H_7(OH)$ gebildet.

$K.C_7H_6ClSO_3 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Längliche rhombische Blättchen 1 Thl. Salz löst sich in 175 Thln. Wasser von 16,5°. Krystallisirt auch mit $1H_2O$. — $Cd.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln.

Ganz abweichend sind die Angaben von HÜBNER und MAJERT (*B.* 6, 793) über die Salze der α- (und β-)Säure. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. 1 Thl Salz löst sich in 7 Thln. Wasser von 14,5°. ENGELBRECHT (*B.* 7, 796) giebt die Formel $Ba.\bar{A} + 7H_2O$ und hat aufserdem die Salze $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$ und $Cu.\bar{A}_2 + 10H_2O$ dargestellt.

β-Säure. $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Krystallkörner. 1 Thl. Salz löst sich in 51,5 Thln Wasser von 16° (VOGT, HENNINGER). — HÜBNER und MAJERT beobachteten folgende Salze $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse Tafeln. In Gegenwart geringer Verunreinigungen krystallisirt das Salz in Warzen. Löslich in 33 Thln. Wasser von 14,5°. — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$.

Da diese Säure auch aus p-Amido-o-Toluolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht (JENSSEN, *A.* 172, 239), so ist sie p-Chlortoluol-o-Sulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : Cl = 1 : 2 : 4$).

3. p-Chlorbenzylsulfonsäure $p\text{-}C_6H_4Cl.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Chlorbenzylchlorid mit Kaliumsulfitlösung (BÖHLER, *A.* 154, 56). — Die Säure giebt beim Schmelzen mit Kali p-Oxybenzoësäure und Salicylsäure (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 372).

Salze: JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 159. — $Na.\bar{A}$. Grofse, trikline Tafeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (J., W.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). Wasserfrei (J., W.). In kaltem Wasser ziemlich löslich; in Alkohol löslicher als das Natriumsalz (V., H.) — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ und $+ 7H_2O$ (J., W.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Hält $2H_2O$ (J., W.). Büschelförmig vereinigte Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (J., W.); — $OH.Pb.\bar{A} + H_2O$ (B.). Beim Kochen de

freien Säure mit $Pb(OH)_2$. — Schuppen (B.). Hält $2H_2O$ (J., W.); — $Pb.\bar{A}_2.2PbO$ (J., W.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (J., W.).

Chlorid $C_7H_6ClSO_2.Cl$. Schmelzp.: 85,5° (JACKSON, WHITE). Löslich in Alkohol und Aether.

Bromtoluolsulfonsäuren $C_7H_7BrSO_3 = CH_3.C_6H_3Br.SO_3H$.

1. Sulfonsäuren des o-Bromtoluols. a. Säure aus o-Bromtoluol. o-Bromtoluol giebt beim Lösen in rauchender Schwefelsäure nur eine Sulfonsäure. Diese wird durch Chromsäuregemisch in Brombenzoësulfonsäure übergeführt. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihr m-Toluolsulfonsäure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 31). Aus gebromter p-Toluidin-m-Sulfonsäure durch Elimination der NH_2-Gruppe (PECHMANN, *A.* 173, 212).

$Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Löslich in ungefähr 60 Thln. Wasser von 14°. — $Ba.A_2 + 2H_2O$ (H., P.). Hält $3\frac{1}{2}H_2O$ (P.) Rhomboïdale Tafeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 288 Thln. Wasser bei 14°. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$ (H., P.). Hält $3H_2O$ (PECHMANN). 1 Thl. Salz löst sich in 192 Thln. Wasser von 18°.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 52—53°.

Amid $C_7H_6Br.SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 133—134°.

b. Säure aus o-Toluidin ($CH_3 : Br : SO_3H = 1 : 2 : 5$). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—180° entsteht eine Toluidinsulfonsäure, aus welcher durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom eine Bromtoluolsulfonsäure entsteht (GERVER, *A.* 169, 384).

$Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 8,887 Thle. des krystallisirten Salzes. Das **Chlorid** ist ein Syrup. Das **Amid** $C_7H_6Br.SO_2NH_2$ schmilzt bei 156—157°.

PAGEL (*A.* 176, 294) kam bei Wiederholung von GERVER's Versuchen zu ganz anderen Resultaten. Die freie Bromtoluolsulfonsäure krystallisirte in Blättchen; durch Natriumamalgam wurde sie in m-Toluolsulfonsäure übergeführt. Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit der obigen Säure von HÜBNER und POST. Dafür spricht auch die Natur der von PAGEL aus seiner Säure erhaltenen Bromnitrotoluolsulfonsäure.

$K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen. 1 Thl. Salz löst sich in 84 Thln. Wasser von 25°. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Chlorid. Schmelzp.: 53°.

Amid. Schmelzp.: 134—137°.

Dieselben Resultate, wie PAGEL, erhielten NEVILLE und WINTHER (*B.* 13, 1943), nur fanden sie für das in Wasser nicht leicht lösliche Baryumsalz $2\frac{1}{3}H_2O$ und stellten dar: das Chlorid vom Schmelzp.: 55,6—56,6° und das Amid vom Schmelzp.: 146,3—147,2°.

c. Säure aus p-Toluidin. *Bildung.* Die m-Sulfonsäure des p-Toluidins wird bromirt und in der entstandenen Säure die NH_2-Gruppe eliminirt (PECHMANN, *A.* 173, 212). — Die freie Säure krystallisirt. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Chlorid. Schmelzp.: 53°.

Amid. Schmelzp.: 134°.

d. o-Brom-p-Toluolsulfonsäure ($CH_3:Br:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Aus o-Amido-p-Toluolsulfonsäure, durch Austausch von NH_2 gegen Brom (HAYDUCK, *A.* 172, 205). — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Chlorid. Schmelzp.: 54°.

Amid $C_7H_6Br.SO_2NH_2$. Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 151°.

2. Sulfonsäuren des m-Bromtoluols. a. Säuren aus m-Bromtoluol. Nach WROBLEVSKY (*A.* 168, 166) entstehen beim Lösen vom m-Bromtoluol in rauchender Schwefelsäure drei Sulfonsäuren, von denen die α-Säure sich in überwiegender Menge bildet. Man bindet an Baryt und erhält zunächst das Salz der α-Säure, dann jenes der β- und endlich das der γ-Säure. Nach GRETE (*A.* 177, 233) entsteht nur eine Sulfonsäure (= α-Säure von WROBLEVSKY).

α-Säure. Sie liefert beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. — Salze: GRETE. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Breite Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 0,528 Thle. Salz (W.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Cu.A_2 + 4H_2O$.

β-Säure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

$K.\bar{A}$. — $Ca.A_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 1,452 Thle. Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

γ-Säure. Entsteht nur in sehr geringer Menge. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 5,248 Thle. Salz.

b. Säure aus p-Amido-o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Die p-Amido-o-Toluolsulfonsäure wird bromirt und in der erhaltenen Bromamidosulfonsäure $C_7H_5Br(NH_2)(SO_3H)$

die NH_2-Gruppe eliminirt (WECKWARTH, *A.* 172, 196). — Die freie Säure krystallisirt. Sie scheidet beim Erhitzen mit Silberoxyd AgBr ab (vrgl. PAGEL, *A.* 176, 301).

Na.Ā + $^1/_2H_2O$. — K.Ā + H_2O. — Sr.$Ā_2$ + $2^1/_2H_2O$. — Ba.$Ā_2$ + $2^1/_2H_2O$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pb.$Ā_2$ + $3^1/_2H_2O$ und $5H_2O$. — Cu.$Ā_2$ + $^1/_2H_2O$.

Chlorid. Flüssig, erstarrt im Kältegemisch krystallinisch.

Amid. Nadeln. Schmelzp.: 162—165°.

c. Symmetrische m-Bromtoluol-m-Sulfonsäure (CH_3:Br:SO_3H = 1:3:5). *Bildung.* Aus einfach-gebromter (a)-o-Toluidin-m-Sulfonsäure oder aus gebromter p-Toluidin-m-Sulfonsäure durch Elimination der NH_2-Gruppe (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1944).

Chlorid. Schmelzp.: 52°. — **Amid.** Schmelzp.: 138—139°.

d. Säure aus Toluidinsulfonsäure. *Bildung.* Toluol wird in rauchender Schwefelsäure gelöst, dann mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) behandelt und das Gemenge der Nitrosäuren mit Schwefelammonium reducirt (WECKWARTH, *A.* 172, 193). Erst krystallisirt p-Amido-o-Toluolsulfonsäure, dann eine isomere Säure, in welcher man die NH_2-Gruppe gegen Brom austauscht (HAYDUCK, *A.* 177, 57).

Ba.$Ā_2$ + H_2O. Kugelige Massen, in heifsem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem.

Chlorid. Oel, erstarrt allmählich krystallinisch.

Amid. $C_7H_6Br.SO_2NH_2$. Warzen. Schmilzt nicht bei 230°.

3. Sulfonsäuren des p-Bromtoluols. Beim Lösen von reinem p-Bromtoluol in rauchender Schwefelsäure, bei gelinder Wärme, entstehen zwei Sulfonsäuren. Neutralisirt man mit Baryt, so krystallisiren zunächst schwer lösliche Tafeln des Salzes der o-Säure. Später krystallisiren Nadeln oder Säulen des sehr leicht löslichen Salzes der m-Säure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 6).

a. o-Säure (CH_3 : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4). Dieselbe Säure entsteht aus p-Toluidin-o-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (JENSSEN, *A.* 172, 237). — Die freie Säure hat ein grofsblättriges Gefüge. Sie ist schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Von Chromsäuregemisch wird sie zu p-Brombenzoësulfonsäure oxydirt. Natriumamalgam erzeugt o-Toluolsulfonsäure. — Na.Ā + H_2O. — Mg.$Ā_2$ + $8^1/_2H_2O$ (?). — Ca.$Ā_2$ + $4H_2O$. Rhombische Nadeln. — Sr.$Ā_2$ + H_2O. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Blätter. — Pb.$Ā_2$ + $3H_2O$. Nadeln. — Cu.$Ā_2$ + $7H_2O$.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2.Cl$. Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 35°.

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 166—167°.

b. m-Säure (CH_3 : SO_3H : Br = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Die Säure entsteht in geringerer Menge als die o-Säure. Sie bildet sich auch aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (PECHMANN, *A.* 173, 207; NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1947). — Die freie Säure ist grofsblättrig. Von Chromsäuregemisch wird sie zu p-Brombenzoë-m-Sulfonsäure oxydirt.

Salze und Derivate: PECHMANN.

Sr.$Ā_2$ + $7H_2O$. — Ba.$Ā_2$ + $3H_2O$. Lange rhombische Nadeln. — Pb.$Ā_2$ + $3H_2O$.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2.Cl$. Oel, erstarrt nach längerer Zeit und liefert dann bei 62° schmelzende Krystalle (aus Aether) (PECHMANN).

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 151—152°.

Dibromtoluolsulfonsäure $C_7H_6Br_2SO_3$ = $CH_3.C_6H_2Br_2.SO_3H$. *Bildung.* Die o-Brom-m-Toluolsulfonsäure (S. 861) wird nitrirt und in der entstandenen Bromnitrotoluolsulfonsäure die NO_2-Gruppe gegen Brom ausgetauscht (SCHÄFER, *A.* 174, 365).

Die freie Säure ist ein Syrup. — Na.Ā + $2H_2O$. — Ba$Ā_2$ + $2^1/_2H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Tribromtoluolsulfonsäure $C_7H_5Br_3SO_3$ = $CH_3.C_6HBr_3.SO_3H$. *Bildung.* o-Amido-p-Toluolsulfonsäure wird durch Brom in Dibrom-o-Amido-p-Toluolsulfonsäure übergeführt und in letzterer Säure die NH_2-Gruppe gegen Brom ausgewechselt (HAYDUCK, *A.* 174, 354). — Die freie Säure ist eine zerfliefsliche, feste Masse. — K.Ā. — Ba.$Ā_2$ + $1^1/_2H_2O$. Warzen, in Wasser sehr schwer löslich.

Chlorid. Oel.

Amid. Pulver. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Jodtoluolsulfonsäuren $C_7H_7JSO_3$ = $CH_3.C_6H_3J.SO_3H$. p-Jodtoluol giebt mit Schwefelsäureanhydrid zwei Sulfonsäuren, welche man durch Binden an Baryt trennt. Erst krystallisirt das Salz der β-Säure, dann jenes der α-Säure (GASSNER, *B.* 8, 560). — *Darstellung.* p-Jodtoluol wird in $CHCl_3$ gelöst und ganz allmählich mit der berechneten Menge SO_3 (in $CHCl_3$ gelöst) versetzt.

α-Säure. $Ba(C_7H_6JSO_3)_2$ + $4H_2O$. Lange Nadeln, sehr löslich in Wasser.

β-Säure. Na.Ā + $^1/_2H_2O$. — K.Ā + H_2O. — Ca.$Ā_2$ + $3H_2O$. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Blätter. Wenig löslich in Wasser. — Cu.$Ā_2$ + $6H_2O$.

Amid $C_7H_7J.SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 178—179°.

Nitrotoluolsulfonsäuren $C_7H_7NSO_5 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_3H$.
1. Derivate des o-Nitrotoluols. a. o-Nitro-o-Toluolsulfonsäure (?) ($CH_3 : NO_2 : SO_3H$ = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure auf 150—160° (HESS, *B.* 14, 489).

Das **Chlorid** krystallisirt aus Aether in Tafeln, die bei 36° schmelzen.

b. o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Toluidin-m-Sulfonsäure in rauchende Salpetersäure entsteht ein Nitrodiazoderivat $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$, das beim Kochen mit absolutem Alkohol unter erhöhtem Druck in o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure übergeht (PECHMANN, *A.* 173, 214). Durch Reduktion kann daraus o-Amido-m-Toluolsulfonsäure dargestellt werden, die beim Erhitzen mit Kali o-Toluidin liefert.

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser.

c. o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure ($CH_3 : NO_2 : SO_3H$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Lösen von o-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure; beim Nitriren von p-Toluolsulfonsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 18; BEK, *Z.* 1869, 210). — Verhält sich gegen Zinkstaub und Kalilauge wie p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 0,579 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 0,761—0,785 Thle. wasserfreies Salz.

Chlorid $C_7H_6(NO_2).SO_2Cl$. Oel (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 23).

Amid $C_7H_6(NO_2).SO_2NH_2$. Vierseitige rhombische Säulen. Schmelzp.: 128° (OTTO, GRUBER).

2. Derivate des m-Nitrotoluols. Beim Lösen von m-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure scheinen mehrere Sulfonsäuren zu entstehen (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 27). Bindet man die Säuren an Baryt, so krystallisirt zunächst folgendes Salz.

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ in Warzen. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 1,145 Thl. wasserfreies Salz. Das daraus dargestellte Bleisalz $Pb.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ krystallisirt in kleinen Körnern. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 3,62 Thle. des wasserfreien Salzes.

Anhang. Säure von PAGEL, *A.* 176, 304. Beim Lösen von p-Amido-o-Toluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure entsteht eine Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$, die beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter einem Ueberdruck von 250 mm Quecksilber, in Nitrotoluol-o-Sulfonsäure übergeht.

$Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3. Derivate des p-Nitrotoluols. Beim Lösen von p-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure bildet sich nur eine — die o-Sulfonsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 8). Nach HART und REMSEN (*B.* 10, 1046) sollen hierbei aber zwei Sulfonsäuren entstehen.

a. p-Nitro-o-Sulfonsäure $C_7H_6(NO_2)SO_3H + 2^1/_2H_2O$($CH_3 : SO_3H : NO_2$ = 1:2:4). Die Säure und ihre Salze sind eingehend von JENSSEN untersucht (*A.* 172, 230). Die freie Säure krystallisirt in Säulen oder Tafeln des rhombischen Systems. Schmilzt bei 133,5° und im wasserfreien Zustande bei 130°. 100 Thle. wässriger Lösung halten bei 33° 67,71 Thle. krystallisirter Säure. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge erst p-Azotoluoldisulfonsäure und dann p-Amido-o-Toluolsulfonsäure. — Beim Ersatz der Nitrogruppe durch Wasserstoff entsteht o-Toluolsulfonsäure (JENSSEN, vrgl. ASCHER, *A.* 161, 8). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (H., R.); hält $1H_2O$ (SCHWANERT, *A.* 186, 351). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallbüschel (JAWORSKY, *Z.* 1865, 222). 100 Thle. Wasser lösen bei 18,5° 3,34 Thle. wasserfreies Salz (B., Z.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 15,3 Thle. wasserfreies Salz (B., K.). Hält $2H_2O$ (SCHWANERT).

Chlorid $C_7H_6(NO_2).SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 43—44,5°.

Amid $C_7H_6(NO_2).SO_2NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether.

b. p-Nitro-m-Toluolsulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : NO_2$ = 1 : 3 : 4).

$Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Monokline Prismen (HART, REMSEN).

4. Nitrobenzylsulfonsäure $C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der Benzylsulfonsäure in rauchende Salpetersäure (BÖHLER, *A.* 154, 55).

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $(C_7H_6NO_2.SO_3).Pb(OH)$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser.

Dinitrotoluolsulfonsäuren $C_7H_6N_2SO_7 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H$. 1. Säuren aus o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Kochen der o-Toluolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure (SCHWANERT, *A.* 186, 348). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krümelig-körnig. In Wasser sehr leicht löslich.

2. Säure aus p-Toluolsulfonsäure $C_7H_5(NO_2)_2.(SO_3H) + 2H_2O$ ($CH_3 : NO_2 : SO_3H : NO_2$ = 1 : 2 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure mit

rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (SCHWANERT, *A.* 186, 353). — Die freie Säure krystallisirt in blassgelben, flachen, rhombischen Säulen. Schmilzt (wasserfrei) bei 165°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$NH_4.\bar{A}$. Löslich in 24 Thln. Wasser von 18°. — $K.\bar{A}$. Löslich in 191 Thln. Wasser von 14,5°; in 1190 Thln. 94procentigen Weingeist von 22°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flache Nadeln oder rhombische Säulen. Löslich in 35 Thln. Wasser von 17°. — Das Bleisalz krystallisirt mit $2H_2O$ in Säulen und mit $3H_2O$ in Schuppen. — 100 Thle. Wasser lösen bei 14,5° 2,64 Thle. wasserfreies Salz (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 22).

Chlorid $C_7H_5(NO_2)_2.SO_2Cl$. Nadeln oder lange rhombische Säulen. Schmelzp.: 123—125°.

Amid $C_7H_5(NO_2)_2.SO_2NH_2$. Krystallblätter. Schmelzp.: 203°.

Chlornitrotoluolsulfonsäure $C_7H_6ClNSO_5 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).SO_3H$. *Bildung.* Beim Lösen von α-Chlornitrotoluol in rauchender Schwefelsäure (WROBLEVSKY, *A.* 168, 204). — $Ba.(C_7K_5Cl.[NO_2].SO_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln, in Wasser wenig löslich.

Bromnitrotoluolsulfonsäuren $CH_3.C_6H_2Br(NO_2).SO_3H$.

1. Derivate des o-Bromtoluols. a. o-Bromnitro-m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der Sulfonsäure des o-Bromtoluols in rauchende Salpetersäure (MÜLLER, *A.* 169, 42; PAGEL, *A.* 176, 299). Die freie Säure krystallisirt und ist sehr zerfliefslich. Ihre Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze Nadeln oder kleine Warzen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

b. o-Bromnitro-p-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der o-Brom-p-Toluolsulfonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HAYDUCK, *A.* 174, 347); aus o-Toluidin-p-Sulfonsäure durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Kochen der erhaltenen Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$ mit Bromwasserstoffsäure (HAYDUCK, *A.* 172, 219). — Die freie Säure bildet mikroskopische Nadeln. Durch Reduktion zu Amidobromtoluolsulfonsäure und Elimination des Broms wird eine m-Amido-p-Toluolsulfonsäure erhalten. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Chlorid. Krystallinisch. Schmilzt nicht bei 220°.

Amid $C_7H_5Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in kochendem Alkohol. Schmilzt nicht bei 200°.

2. Derivate des m-Bromtoluols. a. Nitro-(β-)m-Bromtoluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen vom Baryumsalz der (β-)m-Bromtoluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure (WROBLEVSKY, *A.* 168, 169). — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

b. m-Bromnitro-o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Nitriren der m-Brom-o-Toluolsulfonsäure aus p-Amido-o-Toluolsulfonsäure (WECKWARTH, *A.* 172, 200). — $Na.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. Derivate des p-Bromtoluols. a. Nitroderivat der p-Brom-o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen der p-Brom-o-Toluolsulfonsäure (HÄSSELBARTH, *A.* 169, 22). — Die freie Säure krystallisirt aus Aether in zerfliefslichen Blättern.

$Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzenförmig vereinigte Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$ — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

b. Nitroderivat der p-Brom-m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen des Baryumsalzes der p-Brom-m-Toluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure (HÄSSELBARTH). — Die freie Säure bildet kleine zerfliefsliche Nadeln. Die Salze sind sehr löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$.

3. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_8H_8.

1. **Sulfonsäure des o-Xylols. Unsymmetrische** o-**Xylolsulfonsäure** $C_8H_9.SO_3H + 2H_2O$ ($CH_3 : CH_3 : SO_3H = 1:2:4$). Beim Auflösen von o-Xylol in mäfsig erwärmter gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht nur eine Sulfonsäure. Beim Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird p-Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ gebildet (JACOBSEN, *B.* 11, 22). Aus verdünnter Schwefelsäure krystallisirt die Säure in langgestreckten, rechtwinkligen Tafeln. — Das Amid liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2 isomere Sulfamintoluylsäuren $CH_3.C_6H_3(CO_2H)(SO.NH_2)$. — Salze: JACOBSEN, *B.* 10, 1011.

$Na.\bar{A} + 5H_2O$. Besitzt ein aufserordentliches Krystallisationsvermögen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ Grofse, rhombische Krystallblätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 5,8 Thle. und bei 100 33,6 Thle. krystallisirten Salzes.

Chlorid $C_8H_9.SO_2.Cl$. Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 51—52°.

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°.

2. **Sulfonsäuren des m-Xylols.** Beim Lösen des m-Xylols in rauchender Schwefel

säure entstehen zwei Sulfonsäuren (JACOBSEN, *A.* 184, 188; *B.* 10, 1015). Setzt man zu der Lösung eine geeignete Menge Wasser, so scheidet sich zunächst die unsymmetrische Xylolsulfonsäure ab (*B.* 11, 19).

a. Unsymmetrische (a-)m-Xylolsulfonsäure $C_8H_9(SO_3H) + 2H_2O$ ($CH_3 : CH_3 : SO_3H$ = 1:3:4). Sie ist das Hauptprodukt der Vereinigung von m-Xylol mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt in grofsen Blättern oder langen, flachen Prismen. Beim Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Kaliumformiat entsteht Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$. — Na.Ā. — Ba.Ā$_2$. Kleine rhombische Blättchen. — Zn.Ā$_2$ + $9H_2O$. — Cu.Ā$_2$ + $6H_2O$.

Chlorid $C_8H_9.SO_2Cl$. Krystallisirt. Schmelzp.: 34°.

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Lange spiefsige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. — Durch Kochen mit Chromsäuregemisch entsteht Sulfamintoluylsäure und mit Chamäleonlösung a-Sulfaminisophtalsäure $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$.

b. Benachbarte (v-)m-Xylolsulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : CH_3$ = 1:2:3). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes dieser Sulfonsäure mit Natriumformiat entsteht eine bei 97—99° schmelzende Säure $C_9H_{10}O_2$, die beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Xylol zerfällt. — Die Salze der Sulfonsäure sind meist leichter löslich und weniger gut krystallisirbar als jene der a-Säure (JACOBSEN, *B.* 11, 20). — K.Ā. — Ba.Ā$_2$. Mikroskopische Nadeln.

Chlorid. Oelig.

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. — Giebt beim Kochen mit Chromsäuregemisch eine Sulfamintoluylsäure $C_6H_3(CH_3)(SO_2.NH_2).CO_2H$.

Chlor-m-Xylolsulfonsäure $(CH_3)_2.C_6H_2Cl(SO_3H)$. *Bildung.* Chlor-m-Xylol wird in 2 Thln. eines Gemisches gleicher Theile gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure gelöst (GUNDELACH, *Bl.* 28, 343; vrgl. VOGT, *Bl.* 12, 221). — $K.C_8H_8ClSO_3 + H_2O$. Sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln. Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 230—250 β-Orcin $C_8H_8(OH)_2$ (?)

Brom-m-Xylolsulfonsäure. 1. Brom-(a-)m-Xylolsulfonsäure $C_8H_8Br.SO_3H + 2H_2O$($CH_3 : CH_3 : SO_3H : Br$ = 1:3:4:6). *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine verdünnte wässrige Lösung des Baryumsalzes der a-Sulfonsäure des m-Xylols; aus gebromtem m-Xylol und rauchender Schwefelsäure (WEINBERG, *B.* 11, 1062). — Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser.

Na.Ā + H_2O. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. Schuppenförmige Krystalle, weniger löslich in Wasser als das Salz der bromfreien a-Säure. — Zn.Ā$_2$ + $9H_2O$. — Cu.Ā$_2$ + $7H_2O$.

Chlorid $C_8H_8Br.SO_2Cl$. Prismen. Schmelzp.: 61°.

Amid $C_8H_8Br.SO_2.NH_2$. Kleine rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°.

2. Brom-(v-)m-Xylolsulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : CH_3 : Br$ = 1:2:3:4). *Bildung.* Beim Reduciren des Amids der Dibrom-m-Xylolsulfonsäure, in alkoholisch-ätherischer Lösung, mit Natriumamalgam (JACOBSEN, WEINBERG *B.* 11, 1535).

Amid $(CH_3)_2.C_6H_2Br.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 161°. In verdünntem Weingeist viel löslicher als das Amid der Dibromsäure. — Geht durch weiteres Behandeln mit Natriumamalgam in das Amid der (v-)m-Xylolsulfonsäure über.

Dibrom-(v-)m-Xylolsulfonsäure $C_8H_8Br_2SO_3 = (CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_3H$($CH_3 : SO_3H : CH_3 : Br : Br$ = 1:2:3:4:6). *Bildung.* Aus Dibrom-m-Xylol und rauchender Schwefelsäure bei 70—80° (JACOBSEN, WEINBERG, *B.* 11, 1534). — Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 165°. Geht durch Natriumamalgam in (v-)m-Xylolsulfonsäure über. — Na.Ā + $2H_2O$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — Ba.Ā$_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_6HBr_2(CH_3)_2.SO_2Cl$. Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 107°.

Amid $(CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 220°. In absolutem Alkohol und in Aether ziemlich leicht löslich.

Nitroxylolsulfonsäure $C_8H_9NSO_5 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_3H$($CH_3 : CH_3 : SO_3H : NO_2$ = 1:3:4:6). *Bildung.* Durch Erwärmen von Nitro-m-Xylol mit rauchender Schwefelsäure auf 70°; durch Erwärmen von (a-)m-Xylolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure (HARMSEN, *B.* 13, 1559). — Lange Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Schmelzp.: 122°. Sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure. — $Na.C_8H_8NSO_5 + H_2O$. Nadeln. — Mg.Ā$_2$ + $9H_2O$. Tafeln. — Ca.Ā$_2$ + $6H_2O$. Glänzende Prismen. Löslich in 16 Thln. Wasser von 18,5°.

3. **Sulfonsäure des p-Xylols** $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Lösen von p-Xylol in schwach rauchender Schwefelsäure (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 305; JACOBSEN *B.* 10, 1009; 11, 22). — Grofse Blätter oder lange, flache Prismen.

Na.Ā + H_2O (J.). — K.Ā. (F., G.). — Ba.Ā$_2$. Krusten. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 2,27 Thle. und bei 100° 5,53 Thle. Salz (J.).

Chlorid. Grofse, flache Prismen. Schmelzp.: 24—26°.

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 147—148° (J.). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch in Sulfamintoluylsäure $C_6H_3(CH_3)(SO_2.NH_2).CO_2H$ übergeführt (ILES, REMSEN, *B.* 11, 229).

4. **Sulfonsäuren des Aethylbenzols.** 1. Aethylbenzolsulfonsäure $(C_2H_5).C_6H_4$

(SO_3H). *Bildung.* Beim Lösen von Aethylbenzol in rauchender Schwefelsäure entstel zwei Sulfonsäuren, von denen die eine sich in überwiegender Menge bildet. Ihr Kaliums ist weniger löslich, als jenes der zweiten Säure und krystallisirt gut. — Ihr Amid schmi bei 108° (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1166).

2. Phenyläthylsulfonsäure $C_6H_5.C_2H_4(SO_3H)$. Siehe Styrol.

Nitroäthylbenzolsulfonsäuren $(C_2H_5)C_6H_3(NO_2)(SO_3H)$. a) Sulfonsäure d o-Nitroäthylbenzols (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 207). — $Ba.\bar{A}_2$. Silberglänze Krystalltäfelchen. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 0,54 Thle. Salz.

b) Sulfonsäure des p-Nitroäthylbenzols. *Bildung.* Aus $p-C_6H_4(NO_2).C_2H_5$ u rauchender Schwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG).

$Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 2,61 Thle. wasserfreies S

4. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Mesitylensulfonsäure** $C_6H_2(CH_3)_3(SO_3H) + 2H_2O(CH_3 : SO_3H : CH_3 : CH_3$ 1:2:3:5). *Bildung.* Beim Lösen von Mesitylen in schwach rauchender Schwefelsäure. Rhombische Krystalle. Schmilzt bei 77°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsä (ROSE, *A.* 164, 53). — Salze: JACOBSEN, *A.* 146, 95. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H$ Löslich in 7 Thln. Wasser von 12°. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (R.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H$ Große monokline Tafeln. 100 Thle. Wasser von 11,5° lösen 4,19 Thle. wasserfreien Sal (JACOBSEN, *A.* 184, 195). Löslich in 15 Thln. Wasser bei 18°. — $Pb.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Gr blättrige, rhombische Krystalle. Löslich in 6,4 Thln. Wasser von 20°. — $Co.\bar{A}_2 + 6H_2O$. $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°.

Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$. Große keilförmige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: ! (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 686).

Amid $C_9H_{11}.SO_2NH_2$. Lange haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 141—14 Löslich in 3000 Thln. Wasser bei 0° und in 185 Thln. siedendem Wasser; in 0,88 Th siedendem Alkohol (von 83%) und in 18 Thln. dieses Alkohols bei 0° (JACOBSEN, *A.* 1! 185). Wird vom Chromsäuregemisch in o-Sulfaminmesitylensäure $(CH_3)_2C_6H_2(SO_2NH_2).CO_2$ neben wenig p-Sulfaminmesitylensäure, übergeführt; mit $KMnO_4$ entstehen beide Sulfami säuren in gleicher Menge und dann durch mehr $KMnO_4$ Sulfaminuvitinsäure $CH_3.C_6H_2(SO_2NH$ $(CO_2H)_2$. — Beim Erhitzen des Amids mit wenig Salzsäure im Rohr entsteht Dimesityle sulfamid $(C_9H_{11}.SO_2)_2NH$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 124°. Ziemlich löslich in heiße Wasser, wenig in kaltem. Löslich in Natronlauge und daraus durch HCl fällbar (JACOBSE *A.* 184, 187).

Mesitylendisulfonsäure $C_9H_{12}S_2O_6 = (CH_3)_3C_6H(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man wärmt die Lösung von 1 Thle. Mesitylen in 10 Thln. rauchender Schwefelsäure 2—3 Tage la auf 30—40°, indem man gleichzeitig alle 10 Stunden kleine Mengen P_2O_5 (im Ganzen 3—4 Th einträgt. Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit $PbCO_3$ und entzieht dem Bleisalz du Alkohol das beigemengte Monosulfonsäuresalz (BARTH, HERZIG, *M.* 1, 808). — Sehr leic zerfließliche Nadeln. Das Kaliumsalz zerfällt beim Erhitzen ziemlich glatt, unter A scheidung von Mesitylen. Mit Bromwasser liefert es einen Niederschlag von Dibro mesitylen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht quantitativ Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$

$Na_2.C_9H_{10}S_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}$ $3H_2O$. Kleine Nadeln. — $Cu.\bar{A}$ (über H_2SO_4 getrocknet). Grünliche Nadeln.

Brommesitylensulfonsäure $(CH_3)_3C_6HBr.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen v Brom in eine verdünnte wässrige Lösung des mesitylensulfonsauren Baryums oder gebromtem Mesitylen und rauchender Schwefelsäure (ROSE, *A.* 164, 56). — Die f Säure krystallisirt aus Aether in sehr feinen Nadeln. — $Na\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + H$ Breite Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. — Cu $+ 4H_2O$.

Nitromesitylensulfonsäure $(CH_3)_3C_6H(NO_2).SO_3H + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Be Eintragen von Mesitylensulfonsäure in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure (Ro *A.* 164, 65). — Prismen, löslich in 1 Thle. kaltem Wasser. Schmelzp.: 131°. — $K.\bar{A}$ H_2O. — $Ba.\bar{A}_2$. Sternförmige Gruppen. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ H_2O. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

2. **Pseudocumolsulfonsäure** $(CH_3)_3C_6H_2.SO_3H + 2H_2O$ $(CH_3 : CH_3 : CH_3 : SO_3H$ 1:2:4:5). *Bildung.* Beim Lösen von Pseudocumol in Schwefelsäure. — *Darstellu* Durch bloßes Fraktionniren aus Steinkohlentheer abgeschiedenes Pseudocumol enthält Mesity beigemengt. Zur Darstellung der reinen Sulfonsäure des Pseudocumols werden daher 540 des letzteren mit 540 ccm gewöhnlicher Schwefelsäure bei 80—90° digerirt. Die ungelö Kohlenwasserstoffe werden abgehoben und zur schwefelsauren Lösung allmählich 180 ccm Wa gegeben. Nach 24 Stunden hebt man die untere (Schwefelsäure-) Schicht ab und giebt oberen — aus Sulfonsäuren bestehenden — noch 120 ccm Wasser. Man erwärmt bis zur kl

Lösung und stellt in die Kälte. Es krystallisirt Pseudocumolsulfonsäure aus, die man durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure reinigt (JACOBSEN, *A.* 184, 199).

Würfel, schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure. — Bei anhaltendem Schmelzen der Sulfonsäure mit Kali entsteht Oxyxylylsäure $C_9H_{10}O_3$, die beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Xylenol $C_8H_9(OH)$ (CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 3 : 4) zerfällt. Da nun im Pseudocumol die Methylgruppen unsymmetrisch gelagert sind, so ergiebt sich daraus die obige Constitution der Pseudocumolsulfonsäure. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Sulfonsäure mit Natriumformiat entsteht Durylsäure $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ (REUTER, *B.* 11, 29).

Ba.$\bar{A}_2$. Krystallschüppchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 11,5° 4,50 Thle. Salz (JACOBSEN). Warzen, die $1H_2O$ enthalten (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 188).

Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$. Grofse monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 61° (RADLOFF, *B.* 11, 32).

Amid $C_9H_{11}.SO_2NH_2$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 175—176°. 1 Thl. löst sich in 7000 Thln. Wasser von 0°; in 380 Thln. siedendem Wasser; in 4,4 Thln. siedendem Alkohol (von 83%) und in 84 Thln. dieses Alkohols bei 0°. Zerfällt mit überschüssiger conc. Salzsäure bei 173—175° in NH_3, Schwefelsäure und Pseudocumol (JACOBSEN, *A.* 184, 185). — Erhitzt man das Amid mit einer geringeren Menge Salzsäure, so entsteht Dipseudocumolsulfamid $(C_9H_{11}.SO_2)_2NH$. Schmelzp.: 177°. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren in feinen Krystallschuppen gefällt. Sehr wenig löslich in heifsem, fast gar nicht in kaltem Wasser.

3. **Sulfonsäuren des Aethyltoluols** $(CH_3)C_6H_3(C_2H_5)(SO_3H)$.

a. Säuren des m-Aethyltoluols. *Bildung.* Beim Lösen von m-Aethyltoluol in conc. Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (WROBLEVSKY, *A.* 192, 199). Bindet man an Baryt so krystallisirt zunächst das Salz der α-Säure, dann jenes der β-Säure. α-Säure. Ba.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. — β-Säure. Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$.

b. Säure des p-Aethyltoluols. Das Baryumsalz krystallisirt schwierig. Es ist weit leichter in Wasser löslich, als eins der isomeren Salze (JACOBSEN, *A.* 146, 102).

4. **Sulfonsäuren der Propylbenzole** $C_6H_4(C_3H_7)(SO_3H)$.

a. Sulfonsäure des Normalpropylbenzols. K.$\bar{A}$. — Ca.$\bar{A}_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). — Ba.$\bar{A}_2$. Kleine sternförmig vereinigte Nadeln (FITTIG, SCHAEFFER, KOENIG, *A.* 149, 330). — Nach PATERNÒ und SPICA (*J.* 1877, 374) entstehen zwei Sulfonsäuren, von denen das Baryumsalz der α-Säure wasserfrei ist und in Lamellen krystallisirt. Das α-Bleisalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in Schuppen. — Das Baryumsalz der β-Säure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in mikroskopischen Prismen und ist löslicher als das α-Salz. — Das β-Bleisalz hält 2 Mol. Wasser und ist viel weniger löslich als das α-Bleisalz.

Von alkalischem $KMnO_4$ wird Normalpropylbenzolsulfonsäure total verbrannt, ohne eine Oxysäure zu liefern (R. MEYER, BAUR, *B.* 12, 2238).

Amid $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Schmelzp.: 110° (R. MEYER, BAUR).

b. Sulfonsäure des Isopropylbenzols (Cumol). Die freie Säure krystallisirt (im Exsiccator) in kleinen zerfliefslichen Schuppen (JACOBSEN, *A.* 146, 86). Geht beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung in Oxypropylbenzolsulfonsäure (OH). $C(CH_3)_2.C_6H_4.SO_3H$ über (R. MEYER, BAUR, *B.* 12, 2239). — K.$\bar{A}$ (FITTIG, SCHÄFFER, KOENIG). — Mg.$\bar{A}_2$ + $7H_2O$. Rhombische Krystalle, löslich in 3—4 Thln. Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. — Sr.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Kleine Nadeln. Löslich in 1 Thl. kaltem Wasser; die kaltgesättigte Lösung erstarrt beim Erhitzen auf 100° krystallinisch durch Ausscheidung von wasserfreiem Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Blättchen (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 92). Löslich in 30 Thln. Wasser bei 16°; in 18 Thln. bei 60° und in weniger als 2 Thln. kochendem Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O. — Ag.$\bar{A}$.

Amid $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Schmelzp.: 107—108° (R. MEYER, BAUR).

Nach SPICA (*J.* 1879, 760) entsteht, neben dieser p-Säure, eine andere o-Sulfonsäure, deren Baryumsalz Ba.$\bar{A}_2$ + 3 oder $3^1/_2H_2O$ löslicher ist, als das Baryumsalz der gewöhnlichen (p-) Cumolsulfonsäure. Es liefert ein Amid, das durch $KMnO_4$ in eine Sulfaminsäure übergeführt wird, aus welcher durch Schmelzen mit Kali Salicylsäure entsteht. Aus der gewöhnlichen Cumolsulfonsäure wird bei gleicher Behandlung p-Oxybenzoësäure erhalten.

5. **Sulfonsäure $C_9H_{11}.SO_3H$ aus Styron.** *Bildung.* Beim Behandeln von Styron $C_9H_9.OH$ mit rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* 146, 90). — Ba.$\bar{A}_2$. Blätter. Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°.

5. Sulfonsäure der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Sulfonsäure des a-Tetramethylbenzols** $(CH_3)_4C_6H(SO_3H)$ (BIELEFELDT, *A.* 198, 381). — Wasserhaltige Blätter oder Tafeln. Schmilzt unter 100°.

$Na.C_{10}H_{13}SO_3 + {}^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 9H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Co.\bar{A}_2 + 7{}^1/_2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

2. **Sulfonsäure des unsymmetrischen Aethylxylols** $(CH_3)_2C_6H_2(C_2H_5)(SO_3H)$. *Bildung.* Aus a-Aethylxylol und rauchender Schwefelsäure (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 195). — $K.\bar{A}$ (bei 150°). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). Amorph.

3. **Sulfonsäure des symmetrischen Aethylxylols** ($CH_3 : CH_3 : C_2H_5 : SO_3H$ = 1:3:5:2) (?) (JACOBSEN, *A.* 195, 284). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Aetzkali entsteht die Säure $C_{10}H_{12}O_2$ (Schmelzp.: 147—149°). — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Schuppen. In kaltem und in warmem Wasser ziemlich schwer löslich (JACOBSEN, *B.* 7. 1433).

4. **Sulfonsäure des Kohlenwasserstoffs** $C_{10}H_{14}$ (s-Aethylxylol?) aus Aceton. — $Ba.\bar{A}_2$ (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 689).

5. **Sulfonsäure des p-Diäthylbenzols** $(C_2H_5)_2C_6H_3.(SO_3H)$. Zerfliefsliche Blättchen (FITTIG, KOENIG, *A.* 144, 286). — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen oder kleine Blättchen (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich.

6. **Sulfonsäuren der Methylpropylbenzole** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).SO_3H$. a. Sulfonsäuren des o-Methylnormalpropylbenzols (o-Cymols). Beim Auflösen von o-Cymol in H_2SO_4 entstehen zwei Sulfonsäuren. Die α-Säure bildet sich hauptsächlich bei niedriger Temperatur; ihr Baryumsalz krystallisirt und ist in Wasser schwerer löslich als jenes der β-Säure (CLAUS, HANSEN, *B.* 13, 897).

α-Säure. $K.C_{10}H_{13}SO_3 + {}^1/_2H_2O$. Rhombische Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sternförmig vereinigte Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

β-Säure. Bildet nur amorphe Salze. — $Ba.\bar{A}_2$ (getrocknet). Zähe, leimartig gelatinirende Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$ (getrocknet).

Das **Chlorid** ist ein nach Hollunderblüthen riechender Syrup. — Das **Amid** krystallisirt aus Aether in Täfelchen und aus Wasser in langen, sehr feinen Nadeln.

b. Sulfonsäuren des m-Methylnormalpropylbenzols. Beim Erwärmen von m-Cymol mit reiner Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, von denen die α-Säure ein schwer lösliches Baryumsalz liefert (CLAUS, STÜSSER, *B.* 13, 899).

α-Säure. $K.\bar{A}$. Nadeln oder Säulen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 17° 0,4239 g lufttrocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine, undeutliche Krystalle. — $Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüne Tafeln.

Chlorid $C_{10}H_{13}SO_2.Cl$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 175°.

β-Säure. $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 16° 3,705 Thle. lufttrocknes Salz.

c. Sulfonsäuren des p-Methylnormalpropylbenzols. Beim Lösen von p-Cymol in gewöhnlicher Schwefelsäure bei 90—100° entsteht nur eine Sulfonsäure (JACOBSEN, *B.* 11, 1059). Es entsteht vorwiegend α-Säure (CLAUS, CRATZ, *B.* 13, 901; SPICA, *B.* 14, 653).

α-Säure $C_{10}H_{13}.SO_3H + 2H_2O$ ($CH_3 : C_3H_7 : SO_3H$ = 1:4:2).

Krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in Tafeln. Schmelzp.: 50—51° (SPICA). Geht beim Schmelzen mit Kali in Carvacrol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(OH)$ über (J.). — Wird von $K.MnO_4$ zu Oxypropylsulfobenzoësäure $(C_3H_6.OH).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$ oxydirt und von Salpetersäure zu p-Toluylsulfonsäure $(CH_3).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$.

Salze: BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 287. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$ (SIEVEKING, *A.* 106, 260). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (PATERNÒ, *J.* 1878, 856). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16,2° 2,503 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen bei 17,5° 5,4 Thle. wasserfreies Salz. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 12° 1,944 Thle. wasserfreies Salz (KRAUT, *A.* 192, 225). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,34—1,94 Thle. wasserfreies Salz. — $Ni.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (PATERNÒ, *B.* 7, 591).

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 110° (BERGER, *B.* 10, 976). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Toluylsulfaminsäure. Aus seiner Lösung in siedendem Wasser fällt Silberacetat $C_{10}H_{13}.SO_2.NHAg$.

β-Säure ($CH_3 : C_3H_7 : SO_3H$ = 1:4:3). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der α-Säure, bei $3{}^1/_2$stündigem Erwärmen gleicher Theile Cymol und SO_3HCl auf 100° (SPICA, *B.* 14, 653). — Man bindet die Säure an Baryt und behandelt die Baryumsalze mit Alkohol (von 98%), wobei das Salz der β-Säure ungelöst bleibt. — Zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 86—87°. — $Na.C_{10}H_{13}SO_3 + H_2O$. Grofse Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 0,468 Thle. trocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Schüppchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 11° 1,5 Thle. und bei 16° 1,76 Thle. des trocknen Salzes.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Nadeln oder Platten. Schmelzp.: 73,5—74°.

Cymoldisulfonsäure $C_{10}H_{12}(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus Cymol und stark rauchender

Schwefelsäure (KRAUT, *A.* 192, 226). — Man bindet an Baryt, entfernt das zunächst auskrystallisirende Salz der Monosulfonsäure und versetzt die Mutterlauge mit absolutem Alkohol, wodurch das Salz der Disulfonsäure flockig gefällt wird. — $Ba.C_{10}H_{12}S_2O_6 + H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

d. Sulfonsäuren des m-Methylisopropylbenzols. Beim Auflösen von m-Isocymol in heifsem Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren, die sich durch Darstellung der Baryumsalze trennen lassen (KELBE, *B.* 13, 1158, vrgl. *B.* 13, 1400).

α-Säure. Das Baryumsalz $Ba(C_{10}H_{13}SO_3)_2 + H_2O$ krystallisirt in Blättchen. Es ist unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 73°.

β-Säure. $Ba(C_{10}H_{13}.SO_3)_2 + H_2O$. Kleine Blättchen. Löslich in dem gleichen Gewicht Wasser, leicht löslich in absol. Alkohol.

Amid $C_{10}H_{13}SO_2.NH_2$. Grofse Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 108°.

e. p-Isocymolsulfonsäuren $CH_3.C_6H_3[CH(CH_3)_2].SO_3H$. Beim Auflösen von p-Isocymol in auf 100° erwärmtem Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren, hauptsächlich α-Säure und wenig β-Säure. Das Baryumsalz der α-Säure ist in Wasser viel weniger löslich als jenes der β-Säure (JACOBSEN, *B.* 12, 431).

α-Säure ($CH_3 : SO_3H : C_3H_7 = 1:2:4$). Das Natriumsalz der α-Säure giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Oxyterephtalsäure und Oxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ (Schmelzp.: 88°). Liefert mit alkalischer Chamäleonlösung dieselbe Oxypropylsulfobenzoësäure wie die gewöhnliche Cymolsulfonsäure (R. MEYER, BONER, *B.* 14, 1136).

$Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzige Anhäufungen feiner Nadeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 4,28 Thle. und bei 12—14° 4,68 Thle. krystallisirten Salzes. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grofse, hellblaue, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Grofse Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 97—98°.

β-Säure. Das Baryumsalz der β-Säure ist in Wasser äufserst leicht löslich. Es bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung zunächst als eine zähe Masse zurück, die erst nach längerer Zeit undurchsichtig, aber kaum krystallinisch wird.

Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Aetzkali entsteht eine mit Wasserdämpfen schwer flüchtige Säure $C_{10}H_{12}O_3$ (?), vom Schmelzp.: 166—170°.

Das **Amid** bildet eine schuppig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 80—90°.

7. **Sulfonsäure des normalen Butylbenzols** $C_6H_4(C_4H_9)(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Lösen von Butylbenzol in schwach rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Baryt trennt. Das Baryumsalz der α-Säure ist weniger löslich. Die freien Säuren sind undeutlich krystallisirte, zerfliefsliche Substanzen (BALBIANO, *J.* 1877, 861).

α-Säure. Entsteht in überwiegender Menge. — Das Kalksalz krystallisirt in Blättchen und ist in kaltem Wasser löslicher als in warmem. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$.

β-Säure. $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Warzen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

8. **Laurolsulfonsäure.** Nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 91) ist Laurol nicht $C_{11}H_{16}$ sondern $C_{10}H_{14}$. — $Ba(C_{10}H_{13}.SO_3)_2 + 3H_2O$. Blättchen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 39,86 Thln. Wasser von 16°.

6. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Sulfonsäure des Isoamylbenzols** $C_6H_4(C_5H_{11}).(SO_3H)$. Die freie Säure ist strahlich-krystallinisch, sehr zerfliefslich (TOLLENS, FITTIG, *A.* 131, 315). — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). Lange, haarfeine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Sulfonsäure des Kohlenwasserstoffes $C_{11}H_{16}$ aus Harzessenz** (KELBE, *B.* 14, 1240). — $Pb(C_{11}H_{15}SO_3)_2 + 3H_2O$. Grofse, glänzende Blätter (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Amid. Kurze, dicke Nadeln. Schmelzp.: 64°.

7. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Sulfonsäure des Isoamyltoluols** $C_6H_3(CH_3)(C_5H_{11})(SO_3H)$. — $K.\bar{A}$. — Das Baryumsalz ist ein zerfliefsliches Gummi (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 166).

2. **Sulfonsäure des p-Dipropylbenzols** $C_6H_3(C_3H_7)_2(SO_3H)$. Nadeln. Schmelzp.: 62° (H. KÖRNER, *B.* 11, 1864). — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Orthorhombische Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln.

8. Sulfonsäure der Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{20}$.

Sulfonsäure des Isoamylxylols $C_6H_2(CH_3)_2(C_5H_{11})(SO_3H)$. — $K.\bar{A}$ (bei 150°). Krystallisirt nicht. — Das Baryumsalz ist gummiartig, in Wasser und Alkohol sehr löslich.

IX. Sulfinsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_2H$.

Die Sulfinsäuren der aromatischen Reihe entstehen genau wie jene der Fettrei durch Behandeln der Chloride der Sulfonsäuren (in ätherischer Lösung) mit Zinkstaı — Die Sulfinsäuren krystallisiren. Durch Oxydationsmittel (sogar Luft) gehen sie Sulfonsäuren über. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser; beim Erhitzen mit Was im Rohr zerfallen sie in Sulfonsäuren und Ester der Thiosulfonsäuren (Disulfoxy $3C_6H_5.SO_2H = C_6H_5.SO_3H + (C_6H_5)SO_2.SC_6H_5 + H_2O$ (OTTO, *A.* 145, 12 und 317). Brc zerlegt die Sulfinsäuren in HBr und Bromide der Sulfonsäuren. — Mit **salpetrig Säure** verbinden sich die Sulfinsäuren direkt. — Durch Zink und Schwefelsäure werd sie zu Thiophenolen reducirt. $C_6H_5.SO_2H + 4H = C_6H_5.SH + 2H_2O$. — Beim Schmelz mit Kali tritt Zerlegung in Kohlenwasserstoff und Kaliumsulfit ein. $C_6H_5.SO_2K + KE = C_6H_6 + K_2SO_3$.

1. Benzolsulfinsäure $C_6H_5.SO_2H$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid und Zir äthyl (KALLE, *A.* 119, 156). $2C_6H_5.SO_2Cl + Zn(C_2H_5)_2 = (C_6H_5.SO_2)_2Zn + 2C_2H_5.Cl$; a Benzolsulfonsäurechlorid und Mercaptiden (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1636). $2C_6H_5.SO_2Cl$ $2(C_6H_5.S)_2Pb = PbCl_2 + (C_6H_5.SO_2)_2Pb + 2(C_6H_5)_2S_2$. Aus Phenyldisulfid und alkoholisch Kali (SCHILLER, OTTO). $2(C_6H_5)_2S_2 + 4KOH = C_6H_5.SO_2K + 3C_6H_5.SK + 2H_2O$. Be Einleiten von SO_2 in mit Chloraluminium versetztes Benzol (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 18 739). Beim Erhitzen von Benzol mit der Verbindung $AlCl_3.SO_2$ (erhalten durch Ueberleit von SO_2 über erwärmtes $AlCl_3$) und Chloraluminium und Versetzen des Produktes mit Sa säure (ADRIANOWSKY, *Ж.* 11, 119). $C_6H_6 + AlCl_3SO_2 = C_6H_5.SO_2.AlCl_2 + HCl$ u $C_6H_5.SO_2AlCl_2 + 2H_2O = C_6H_5.SO_2.Al(OH)_2 + 2HCl$. — *Darstellung.* Benzolsulfonsäu chlorid wird in dem mehrfachen Volumen Alkohol gelöst und in die abgekühlte Lösung ı mählich überschüssiger Zinkstaub eingetragen. Die breiige Masse bringt man in Wasser, entfe das Chlorzink durch Waschen mit kaltem Wasser und zerlegt das Zinksalz mit Soda. Die eingeen Lösung des Natriumsalzes wird kalt mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Was umkrystallisirt (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1585).

Grofse, sternförmig vereinigte Prismen. Reagirt stark sauer. Schwer löslich kaltem Wasser, leicht in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelz 68—69°. Zersetzt sich über 100°. — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in Benz sulfonsäure und thiobenzolsulfonsaures Phenyl (Benzoldisulfoxyd) $C_6H_5.SO_2.S.C_6$ (OTTO, *A.* 145, 317). Dieselbe Zersetzung erfolgt, aber sehr langsam, auch bei gewö licher Temperatur. Sie wird wesentlich befördert durch die Gegenwart von Salzsä (PAULY, OTTO, *B.* 10, 2181). — Die Einwirkung von PCl_5 auf die Sulfinsäure verlä hauptsächlich nach der Gleichung: $C_6H_5.SO_2H + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + HCl + PCl_3$. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzol und Kaliumsulfit. $C_6H_5.SO_2K + KOH$ $C_6H_6 + K_2SO_3$.

Salze: KALLE. — $Ba(C_6H_5SO_2)_2$. Warzen. — $Zn.\bar{A}_2$. Schiefe rhombische Täfelch Wenig löslich in Alkohol und Aether, in heifsem Wasser nicht viel mehr als in kaltem. N SCHILLER und OTTO (*B.* 9, 1586) krystallisirt das Salz mit $2H_2O$ in kleinen Blättchen, die kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind. — $Ag.\bar{A}$.

Verbindungen der Benzylsulfinsäure mit salpetriger Säure. 1) **Dibe sulfhydroxamsäure** $C_{12}H_{11}NS_2O_5 = (C_6H_5.SO_2)_2.NOH$. *Bildung.* Gleiche Molek benzolsulfinsaures Natrium und Natriumnitrit werden in Wasser gelöst und mit H oder H_2SO_4 gefällt (KÖNIGS, *B.* 11, 615). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt un Zersetzung bei 109°. Kaum löslich in kaltem Wasser oder CS_2, schwer löslich in $CHCl_3$, C_6 leichter in Alkohol oder Aether. Löst sich in ätzenden oder kohlensauren Alkalien u wird durch Säuren unverändert gefällt. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benz sulfinsäure und salpetrige Säure. Dieselbe Zersetzung erfolgt durch Alkalien schon gewöhnlicher Temperatur, und wird der Körper durch Zusatz von Mineralsäuren a neue gebildet.

2. **Verbindung** $C_{18}H_{15}NS_3O_7 = (C_6H_5.SO_2)_3.NO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung v rauchender Salpetersäure auf Benzolsulfinsäure (OTTO, GRUBER, *A.* 141, 370). Eine al holische Lösung von Dibenzsulfhydroxamsäure $(C_6H_5.SO_2)_2NOH$ wird, unter gelindem wärmen, mit salpetriger Säure behandelt (KÖNIGS); beim Erhitzen von Dibenzs hydroxamsäure auf 90° (KÖNIGS, *B.* 11, 615, 1590). — Rhomboëdrische Krystalle (Alkohol). Schmelzp.: 98,5°. Unlöslich in Alkalien. Schwer löslich in Alkohol u trocknem Aether, viel leichter in $CHCl_3$ und C_6H_6.

Sulfophenylenäthylen $C_8H_8SO_2 = \frac{C_6H_4}{C_2H_4}>SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben B

zolsulfinsäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzolsulfonsäurechlorid in absolutem Aether und unterscheidet sich von der Sulfinsäure durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser und Alkalien (OTTO, *A.* 143, 208). — Oel, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol. Etwas löslich in heißem Wasser. Nicht flüchtig. Zerfällt durch Zink und Schwefelsäure in Thiophenol und Alkohol. $C_6H_4.SO_2.C_2H_4 + 6H = C_6H_5.SH + C_2H_5.OH + H_2O$. — Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrobenzolsulfonsäure.

m-Benzoldisulfinsäure $m\text{-}C_6H_4(SO_2H)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der m-Benzoldisulfonsäure und Zinkstaub (unter wenig Wasser) (PAULY, *B.* 9, 1595). — Oel, kaum löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_6H_4(SO_2)_2$.

Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_4Cl.(SO_2H)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der (p-?) Chlorbenzolsulfonsäure und Natriumamalgam (OTTO, BRUMMER, *A.* 143, 113). — Kleine Nadeln oder lange, dünne, rhombische Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Schmelzp.: 88—90°. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$ reducirt. — Natriumamalgam reducirt zu Benzolsulfinsäure (OTTO, *A.* 146, 243). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Chlorbenzolsulfonsäure $C_6H_4Cl.SO_3H$ und Chlorbenzoldisulfoxyd $C_6H_4Cl.SO_2.SC_6H_4Cl$ (OTTO, *A.* 145, 323). — Chlorbenzolsulfinsäure hält sich unverändert an der Luft, wird aber von Chromsäure zu Chlorbenzolsulfonsäure oxydirt.

$Na.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag.

2. **p-Toluolsulfinsäure** $C_6H_4(CH_3).(SO_2H)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der (p-)Toluolsulfonsäure und Natriumamalgam (GRUBER, OTTO, *A.* 142, 92) oder Zinkstaub (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1586) oder Natriumsulfit (BLOMSTRAND, *B.* 3, 965). $C_7H_7.SO_2Cl + 2Na_2SO_3 = C_7H_7.SO_2Na + NaCl + Na_2SO_4 + SO_2$. — Dünne rhombische Tafeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in kaltem Wasser. Zerfließt an feuchter Luft, dabei in Toluolsulfonsäure übergehend. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Blätchen. Unlöslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (B. 9, 1587). — $Ag.\bar{A}$.

Verbindung mit salpetriger Säure $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ oder vielmehr $C_{21}H_{21}NS_3O_7 = (C_7H_7.SO_2)_3.NO$ (?). *Bildung.* Aus Toluolsulfonsäure und rauchender Salpetersäure oder besser durch Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige oder alkoholische Lösung der Toluolsulfinsäure (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 19). — Kleine rhombische Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in heißem absoluten Alkohol, leicht in heißem Xylol.

Sulfotoluylenäthylen $C_9H_{10}SO_2 = \begin{matrix}C_7H_6\\C_2H_4\end{matrix}\!>\!SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Toluolsulfinsäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Toluolsulfonsäurechlorid (OTTO, *A.* 143, 216). — Schiefe rhombische Säulen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Zerfällt mit Zink und Schwefelsäure in Thiokresol $C_6H_4(CH_3)(SH)$ und Alkohol. Rauchende Salpetersäure erzeugt Toluol-, resp. Nitrotoluolsulfonsäure. Brom, in die ätherische Lösung von Sulfotoluylenäthylen getropft, liefert ein Additionsprodukt $(C_9H_{10}SO_2)_2.Br_3$ (?), das in Nadeln krystallisirt, bei 95° schmilzt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Benzol und Aether löst. Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol verliert es alles Brom unter Bildung von Toluolsulfonsäureester $C_7H_7.SO_3.C_2H_5$.

Sulfotoluylenamylen $C_{12}H_{16}S_2O_4 = \begin{matrix}C_7H_6\\C_5H_{10}\end{matrix}\!>\!S_2O_4$. *Bildung.* Aus Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumamalgam bei Gegenwart von Amyläther (OTTO). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 35—36°. — Als bei einem andern Versuche statt des reinen Amyläthers ein Gemenge von Amyläther und Toluol angewendet wurde, erhielt OTTO die Verbindung $C_{12}H_{18}S_2O_5$ in großen vierseitigen Säulen; Schmelzp.: 78—79°.

Nitrotoluolsulfinsäure $C_7H_6(NO_2)(SO_2H)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der Nitrotoluolsulfonsäure und Natriumamalgam, in ätherischer Lösung (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 24). — Die freie Säure krystallisirt. — $Na.C_7H_6(NO_2)SO_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

3. **Xylolsulfinsäuren** $C_8H_9.SO_2H = (CH_3)_2.C_6H_3.SO_2H$.

a. **o-Xylolsulfinsäure** ($CH_3 : CH_3 : SO_2H = 1 : 2 : 4$). Große dünne Krystallblätter (aus Wasser). Schmelzp.: 83° (JACOBSEN, *B.* 10, 1011).

b. **m-Xylolsulfinsäure** ($CH_3 : CH_3 : SO_2H = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus dem Chlorid der unsymmetrischen m-Xylolsulfonsäure (JACOBSEN). — Krystallinische Masse. Schmilzt nahe über 50°.

c. **p-Xylolsulfinsäure** ($CH_3 : CH_3 : SO_2H = 1 : 4 : 5$). Flache, büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 84—85° (JACOBSEN, *B.* 11, 22). — Aus rohem Steinkohlen-

theerxylol stellten LINDOW und OTTO (*A.* 146, 233) eine flüssige Xylolsulfinsäu dar; augenscheinlich ein Gemenge isomerer Säuren. Ca.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$.

4. Sulfinsäuren $C_9H_{11}.SO_2H$.

a. **Pseudocumolsulfinsäure** $C_6H_2(CH_3)_3(SO_2H)$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : SO_2H$ = 1 : : 4 : 6). Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 98° (RADLOFF, *B.* 11, 32). — Na.$\bar{A}$. · Ba.$\bar{A}_2$. Dünne rhombische Tafeln, löslich in 20 Thln. Wasser von 7°. — Ag.$\bar{A}$.

b. **Mesitylensulfinsäure** ($CH_3 : SO_2H : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 3 : 5). Nadeln. Schmelzp 98° (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 686). — Ba.$\bar{A}_2$ + xH_2O. — Ag.$\bar{A}$.

5. Cymolsulfinsäure $C_{10}H_{13}.SO_2H = CH_3.C_6H_3(C_3H_7).SO_2H$ ($CH_3 : SO_2H : C_3H_7$ = 1 : 2 : 4 Hellgelber Syrup (BERGER, *B.* 10, 977).

K.$\bar{A}$ + $3^1/_2H_2O$. — Pb.$\bar{A}_2$ (bei 100°). Niederschlag. — Cu.$\bar{A}_2$ (bei 100°). — Ag.$\bar{A}$.

X. Thiosulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.S_2O_2H = C_nH_{2n-7}.SO_2.SH$.

Bildung. Aus den Chloriden der Sulfonsäuren und Kaliumsulfhydrat (BLOMSTRAN *B.* 3, 963): $C_6H_5.SO_2Cl + 2KHS = C_6H_5.SO_2.SK + KCl + H_2S$. Nach SPRING (*B.* 1158) verläuft die Reaktion in folgender Weise: I. $C_6H_5.SO_2Cl + K_2S = C_6H_5.SO_2K$ · $KCl + S$ und II. $C_6H_5.SO_2K + S = C_6H_5.SO_2.SK$. In der That nimmt benzolsulfinsaur Salz direkt Schwefel auf und geht in thiosulfonsaures Salz über.

Die Phenolester dieser Säuren entstehen: 1. bei der Oxydation von Thiophenol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). $2C_6H_5(SH) + O_3 = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + H_2O$; · 2. beim Erhitzen der Sulfinsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_2H$ mit Wasser auf 130°. $3C_6H_5.SO_2H$ = $C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + C_6H_5.SO_3H + H_2O$. Die Phenolester sind unlöslich in Wasser u Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Reduktionsmitteln (Zink und Schw felsäure) werden sie in Thiophenole übergeführt. $C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + H_6 = 2C_6H_5(SH)$ · $2H_2O$. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie in Sulfonsäuren, Sulfinsäuren und D sulfide. $2C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + H_2O = C_6H_5.SO_3H + C_6H_5.SO_2H + (C_6H_5)_2S_2$. — Sie ve binden sich direkt mit (1 At.) Brom: $(C_6H_5SO_2.SC_6H_5)_2Br_2$. Die thiosulfonsauren Phen ester sind bei den Phenolen (Thiophenolen) abgehandelt.

Die freien Thiosulfonsäuren sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in Schwe und Sulfinsäuren. $C_6H_5SO_2SH = S + C_6H_5.SO_2H$. Ihre Reaktionen erinnern durcha an jene der unterschwefligen Säure.

1. Thiobenzolsulfonsäure $C_6H_5.SO_2.SH$.

Aethylester $C_6H_5.SO_2.SC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und C_2H_5Br (OTT *B.* 13, 1283).

2. p-Toluolthiosulfonsäure $C_7H_8S_2O_2 = C_6H_4(CH_3).SO_2(SH)$. Die Salze der schwer Metalle sind sehr beständig, weniger jene der Erden. Versetzt man die Lösung ei Alkalisalzes mit Kupfervitriol, so fällt sehr bald ein weißes Kupferoxydulsalz a — Bei der Einwirkung von Jod auf ein Alkalisalz scheint ein Körper $(C_7H_7)_2S_5O_4$ entstehen (BLOMSTRAND).

$Na.C_7H_7S_2O_2 + 2H_2O$. Dünne Tafeln. — K.$\bar{A}$ + $2H_2O$. Krystallisirt äußerst leicht. Ag.$\bar{A}$ + H_2O. Kleine, schwerlösliche Nadeln.

XI. Phenylunterschweflige Säure $C_6H_6S_2O_3 = C_6H_5S.SO_2.OH$.

Bildung. Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Phenylsulfid (C_6H_5 (STENHOUSE, *A.* 149, 254).

$Ba(C_6H_5S_2O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

XII. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

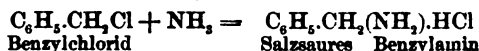
Der Eintritt der NH_2-Gruppe an die Stelle von Wasserstoff in den Kohlenwass stoffen C_nH_{2n-6} bewirkt die Bildung von basischen Körpern. Weil der Eintritt NH$_2$-Gruppe sowohl in den aromatischen Kern wie in die Seitenkette erfolgen kann,

ergiebt sich daraus die Bildung zweier Reihen isomerer Basen, welche sich in vielen Reaktionen sehr scharf von einander unterscheiden. Befindet sich die NH_2-Gruppe in der Seitenkette, so haben wir es mit Basen der aromatischen Alkohole zu thun, mit Basen, welche ganz dem Aethylamin und seinen Homologen in der Fettreihe entsprechen.





Dem Aethylamin analog entsteht das Benzylamin bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Salzsäureester des Benzylalkohols:



bei der Zersetzung von Benzylcyanat mit Kali u. s. w.:



Das Benzylamin ist ein stark kaustischer Körper, der rothe Lackmustinktur bläut und aus der Luft Kohlensäure anzieht. Seine Derivate entsprechen ganz jenen des Aethylamins. Mit dem Benzylamin isomer ist das Toluidin, welches als Diderivat des Benzols in drei isomeren Formen vorkommt. Das Amidoderivat des Benzols $C_6H_5.NH_2$ heißst Anilin und kann natürlich keine isomeren Formen haben.

Das Anilin und seine Homologen, welche die NH_2-Gruppe im Kern enthalten, bläuen nicht die geröthete Lackmustinktur, ziehen keine Kohlensäure aus der Luft an und lösen sich sehr wenig in Wasser (Benzylamin ist in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar). Noch auffallender ist das Verhalten beider Reihen von Basen gegen salpetrige Säure. Nur das Anilin und seine Homologen (mit NH_2 im Kern) liefern hierbei Azo- und Diazoderivate. Bei der grofsen Beständigkeit der aromatischen Haloïdderivate kann das Anilin nicht erhalten werden durch Behandeln von Chlorbenzol C_6H_5Cl u. s. w. mit Ammoniak. Dafür bietet die Reduktion der Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe ein bequemes Mittel zur Darstellung des Anilins. Diese Reaktion ist von ZININ (*A.* 44, 283) entdeckt, welcher sie mittelst alkoholischen Schwefelammoniums ausführte: $C_6H_5(NO_2) + 3H_2S = C_6H_5(NH_2) + 3H_2O + S_3$. Später sind eine Reihe ander Reagenzien aufgefunden worden, welche die gleiche Reduktion bewirken und billiger und bequemer in der Anwendung sind. So vor allem das von BÉCHAMP (*A. ch. ph.* [3] 42, 401) vorgeschlagene Gemenge von Eisenfeilspänen und Essigsäure. Noch eleganter wirkt das Gemenge von Zinn und conc. Salzsäure oder namentlich eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür. $C_6H_5NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5(NH_2) + 3SnCl_4 + 2H_2O$. Endlich verdient noch der Jodwasserstoff eine Erwähnung. Man wendet ihn für sich oder mit Phosphor gemengt an. $C_6H_5.NO_2 + 6HJ = C_6H_5.NH_2 + 3H_2O + J_6$. Für Versuche im Kleinen bleibt die Zinnchlorürlösung stets das ausgiebigste Reagenz.

Obgleich das Anilin nicht Lackmus bläut, trägt es doch einen ausgesprochen basischen Charakter. Es verbindet sich direkt mit Säuren zu sauer reagirenden, aber beständigen, Salzen. Es liefert Additionsprodukte mit Chloriden schwerer Metalle. Der Wasserstoff in der NH_2-Gruppe kann, genau wie beim Aethylamin, durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Dabei verleugnet das Anilin aber seine Zugehörigkeit zur aromatischen Reihe nicht. Es liefert mit grofser Leichtigkeit Substitutionsprodukte, d. h. Derivate, in welchen der Wasserstoff des Kerns durch Cl, Br, NO_2 u. s. w. vertreten ist. Ferner zeigen das Anilin und seine Derivate einen hohen Siedepunkt und geringe Löslichkeit in Wasser. Endlich ist es für das Anilin und seine Homologen charakteristisch, dass sie sich an der Luft bräunen.

Abgesehen von der Reihe des Anilins und des Benzylamins giebt es noch eine dritte Reihe isomerer Basen von der Formel $C_nH_{2n-5}N$, nämlich die Pyridinbasen.

1. **Anilin** (Amidobenzol) $C_6H_7N = C_6H_5.NH_2$. *Bildung.* Bei der Destillation des Indigo (Anil ist eine spanische Bezeichnung des Indigos) für sich (UNVERDORBEN, *P.* 8, 397) oder besser mit Kali (FRITZSCHE, *A.* 36, 84; 39, 76); findet sich im Steinkohlentheer (RUNGE, *P.* 31, 65; 32, 331) und im thierischen Oele (ANDERSON, *A.* 70, 32). Die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin kann bewirkt werden (aufser durch $(NH_4)_2S,SnCl_2$ u. s. w. — s. oben) durch Zink und Salzsäure (HOFMANN, *A.* 55, 200), durch Zinkstaub und Wasser (KREMER, *J.* 1863, 410), arsenige Säure und Natron (WÖHLER, *A.* 102, 127), Traubenzucker und conc. Kalilauge (VOHL, *J.* 1863, 410). — Anilin entsteht ferner bei der Destillation von Isatin (HOFMANN, *A.* 53, 11) oder o-Amidobenzoësäure o-$C_6H_4(NH_2).CO_2H$ mit Kali. — *Darstellung.* Die Darstellung des Anilins im Grofsen geschieht durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisendrehspänen und Salzsäure (oder Essigsäure). Man giebt

zuletzt Kalk hinzu und destillirt das Anilin ab. Wirken Essigsäure und Eisen unter Dru (von z. B. $8^1/_2$ Atmosphären) auf Nitrobenzol ein, so zerfällt das gebildete Anilin grösstenthe gleich weiter in NH_3 und in Benzol. $C_6H_5.NH_2 + H_2 = C_6H_6 + NH_3$ (SCHEURER, *Bl.* 186 43). Diente zur Darstellung ein aus reinem Benzol bereitetes Nitrobenzol, so ist natürli auch das erhaltene Anilin rein. Für die Zwecke der Farbenindustrie wird aber ein toluolhaltig Benzol in Arbeit genommen, und das rohe, käufliche Anilin hält daher Toluidin beigemen Durch fraktionirtes Destilliren lässt sich wohl das meiste, aber nicht alles Toluidin wegschaffe Die Scheidung des Anilins, namentlich vom o-Toluidin, ist bei den Toluidinen beschrieben. B Versuchen in kleinem Maſsstabe führt man das rektificirte Anilin in Acetanilid $C_6H_5.NH(C_2H_3($ über, reinigt dieses durch Destilliren, Waschen mit CS_2 und Umkrystallisiren aus Wasser (od 50 procentiger Essigsäure). Das reine (bei 112° schmelzende) Acetanilid wird durch Koch mit Natronlauge oder verd. Schwefelsäure zerlegt (vrgl. STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 425).

Anilin ist ein schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 182,5—182,6° bei 738,4 m (BRÜHL, *A.* 200, 187); 183,7° (cor.) (THORPE, *Soc.* 37, 221). Spec. Gew. = 1,0361 bei ((KOPP); 1,03790 bei 0° und 1,02763 bei 11,63° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnung coëfficient: THORPE. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —8° (LUCIUS, *B.* 154). — Anilin löst sich in 31 Thln. Wasser von 12,5°. Beim Schütteln von Anilin mit Wass löst sich Anilin im Wasser, das ungelöste Anilin hat aber ebenfalls Wasser aufgenomme 100 Thle. einer wässrigen Anilinlösung halten bei 16° 3,11, bei 56° 3,58 und bei 8 5,18 Thle. Anilin. — 100 Thle. einer Lösung von Wasser in Anilin halten bei 8° 4,58 Thl bei 39° 5,43 und bei 68,6° 6,04 Thle. Wasser (W. ALEXEJEW, *B.* 10, 709). Anilin misc sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether u. s. w. Die wässrige Anilinlösung blä zwar nicht die geröthete Lackmustinktur, aber der violette Farbstoff der Dahlien wird v Anilin in grün umgewandelt. Trotz dieser schwachen alkalischen Reaktion fällt das Anili Eisenoxydul und -oxyd, Zinkoxyd und Thonerde aus ihren Salzen. Kali und Natro treiben das Anilin aus seinen Salzen aus, nicht aber Ammoniak; in der Wärme werd sogar Ammoniaksalze durch Anilin zerlegt.

Reaktionen auf Anilin. 1) Anilinsalze färben Fichtenholz intensiv gelb. 2) M Hypochloriten entsteht — in wässrigen Lösungen — eine purpurviolette Färbung (RUNGE 3) Fügt man zur Lösung des Anilins in conc. Schwefelsäure einen Tropfen einer wässrige Kaliumdichromatlösung, so entsteht eine blaue, bald verschwindende Färbung (BEISSE HIRZ, *A.* 87, 376). 4) Versetzt man eine sehr verdünnte wässrige Anilinlösung mit Chlo kalk und dann mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Schwefelammoniun so entsteht eine rosenrothe Färbung (noch bei 1 Thl. Anilin in 250000 Thln. Wasse (JACQUEMIN, *B.* 9, 1433).

Verhalten des Anilins. Beim Durchleiten von Anilin durch eine glühend Glasröhre treten NH_3, CNH, C_6H_6 und Benzonitril $C_6H_5.CN$ auf (HOFMANN, *J.* 186 335). Schleimsaures Anilin liefert bei der trocknen Destillation Phenylpyrrol (lösli in Benzol) und $C_{16}H_{14}N_2$ (unlöslich in Benzol) (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933). Beim B handeln von Anilin mit Braunstein und Schwefelsäure tritt, neben Ammoniak, wenig Chinc $C_6H_4O_2$ auf (HOFMANN, *J.* 1863, 415). — Mit Salzsäure und Kaliumchlorat behande liefert Anilin Chloranil $C_6Cl_4O_2$ und Trichlorphenol $C_6H_2Cl_3.OH$ (HOFMAN *A.* 47, 67; 53, 28). — Kaliumpermanganat oxydirt, in alkalischer Lösung, zu Azobenz (GLASER, *A.* 142, 364), NH_3 und Oxalsäure (HOOGEWERFF, DORP *B.* 10, 1936; 11, 120 — Kalium erzeugt mit Anilin NH_3 und Azobenzid; mit Aethylanilin entsteht, un diesen Verhältnissen, $C_2H_5.NH_2$ und Azobenzid (GIRARD, CAVENTOU, *Bl.* 28, 530). Schwefel bildet beim Erhitzen mit Anilin Amidophenylsulfid (Thioanilin) $(C_6H_4.NH_2)_2$. — Anilin verbindet sich direkt mit Chloriden schwerer Metalle. Ebenso mit Alk jodiden, indem hierbei Alkylderivate des Anilins entstehen. Sehr lebhaft wirken Säu chloride ein und bilden Anilide der Säuren. — Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure e steht wesentlich p-Anilinsulfonsäure $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$. — Das Verhalten des Anilins (u seiner Homologen) gegen salpetrige Säure ist eingehend bei den Azokörpern abgehande — Mit Cyangas verbindet sich das Anilin direkt. Chlorcyan erzeugt Diphenylguanid und, bei Gegenwart von Aether, Cyananilid. — CS_2 verbindet sich mit Anilin zu Thi carbanilid. — Knallquecksilber wird von Anilin sehr heftig zerlegt unter Bildung v Phenylharnstoff, Diphenylguanidin und freiem Quecksilber. — Die Anilinfarben entsteh nur in vereinzelten Fällen aus reinem Anilin. Zu ihrer Darstellung (z. B. von Fuchsi dient für gewöhnlich ein Gemenge von Anilin und Toluidin. Beim Erhitzen von rein Anilin auf 230° mit CCl_4 entstehen Triphenylguanidin und Rosanilin; — mit SnC Violanilin, Mauvanilin (und Rosanilin?); — mit $SiCl_4$: Violanilin und Triphenyl diaminblau (GIRARD, PABST, *Bl.* 34, 38).

$C_6H_7N.HFl$ (BRAMER, CLARKE, *B.* 12, 1067). — $C_6H_7N.HCl$. Nadeln. Sehr löslich Wasser und Alkohol. Krystallisirt bei langsamem Verdunsten in groſsen Blättern. Schmelz 192° (PINNER, *B.* 14, 1083). Spec. Gew. = 1,2215 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613).

$(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verdünnten oder warmen Lösungen) (HOFMANN, *A.* 7, 60). — $C_6H_7N.HClO_3$. Explodirt bei 75—76° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1066). — $C_6H_7N.HClO_4$ (B., C.). — $C_6H_7N.HNO_3$. Entwickelt beim Erhitzen auf 190° Nitranilin (BÉCHAMP, *J.* 1861, 495). Spec. Gew. = 1,358 bei 4° (SCHRÖDER). — $C_6H_7N.HBr$ (H.). — $C_6H_7N.HJ$ (H.). — $C_6H_7N.HJO_3$. Spec. Gew.: = 1,48 bei 13° (BEAMER, CLARKE). — $2C_6H_7N.SO_2$ (?) (SCHIFF, *A.* 140, 125). — $(C_6H_7N)_2.H_2S_2O_6$ (MALCZEWSKY, *Ж.* 11, 364). — $(C_6H_7N)_2.H_2SO_4$. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Spec. Gew.: = 1,377 bei 4° (SCHRÖDER). — $(C_6H_7N)_6.3H_2SO_4.HJ.J_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 384). — Phosphate (NICHOLSON, *A.* 59, 213). $(C_6H_7N)_2.H_3PO_4$. Blätter. Leicht löslich in Wasser, Aether und heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. — $C_6H_7N.H_3PO_4$; — $C_6H_7N.HPO_3$. Amorph; — $(C_6H_7N)_2.H_4P_2O_7$. Nadeln, löst sich in Wasser, aber nicht in Alkohol oder Aether.

Monochloressigsaures Anilin. Nadeln. Schmelzp.: 88° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1067). — Dichloressigsaures Anilin $C_6H_7N.C_2H_2Cl_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.; 125°. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge zum Theil in HCl, Ameisensäure und Isocyanphenyl $C_6H_5.NC$ (CECH, SCHWEBEL, *B.* 10, 288; BEAMER, CLARKE). — Trichloressigsaures Anilin. Schmelzp.: 145° (BEAMER, CLARKE).

Oxalsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_2H_2O_4$. Trikline Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 497). Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen größtentheils in Wasser und Oxalanilid $(C_6H_5NH)_2.C_2O_2$ (GERHARDT; PIRIA, *J.* 1855, 540). — Bei der Destillation von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. Oxalsäure (saures Anilinoxalat) entsteht wesentlich Formanilid $C_6H_5.NH(CHO)$, neben CO_2 und wenig CO, Diphenylcarbamid $(C_6H_5.NH)_2CO$, HCN, Diphenylamin und Benzonitril (HOFMANN, *A.* 142, 121). — Citronensaures Anilin $C_6H_7N.C_6H_8O_7$. Nadeln (PEBAL, *A.* 82, 91). Geht bei 140—150° in Citranilsäure $C_6H_5N.C_6H_6O_5$ über. — Schleimsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_6H_{10}O_8$. Gelbliche Krystalldrusen; löslich in siedendem Wasser, unlöslich in siedendem Alkohol (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 138). Spaltet sich beim Erhitzen in Wasser und Schleimsäureanilid und liefert bei der trocknen Destillation Phenylpyrrol, CO_2, H_2O und Anilin. — $(C_6H_7N)_2.H_4Cy_4.FeCy_2$; — $(C_6H_7N)_4.H_4Cy_4.FeCy_2$. Kleine Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (EISENBERG, *A.* 205, 269). — $(C_6H_7N.HCy)_2.PtCy_2$. Trikline Blättchen (SCHOLZ, *M.* 1, 904). — Benzolsulfonsaures Anilin $C_6H_7N.C_6H_5SO_3.H$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 201° (GERICKE, *A.* 100, 217).

Verbindungen des Anilins mit Metallsalzen. Zinkanilid $(C_6H_5.NH)_2Zn$. *Bildung.* Aus Anilin und Zinkäthyl (FRANKLAND, *J.* 1857, 419). $2C_6H_5.NH_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_6H_5.NH)_2Zn + 2C_2H_6$. — Zerfällt mit Wasser in Anilin und Zinkoxyd. — Die nachfolgenden Salze sind von SCHIFF (*J.* 1863, 413) dargestellt worden. $2C_6H_7N.ZnSO_4$. Kleine Tafeln. Giebt beim Versetzen mit KCl, KBr, KJ die weniger löslichen Verbindungen $2C_6H_7N.ZnCl_2$, $2C_6H_7N.ZnBr_2$, $2C_6H_7N.ZnJ_2$. — $2C_6H_7N.HgCl_2$. *Bildung.* Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Anilin und Sublimat (GERHARDT). — Krystallisirt aus siedendem Alkohol in Nadeln (FOSTER, *A.* 175, 30). — Werden die alkoholischen Lösungen siedend heiß gemischt, so scheidet sich ein feinpulvriger Niederschlag $C_6H_5.NH.HgCl$ ab (FOSTER). — $2C_6H_7N.3HgCl_2$ (?) (HOFMANN). — $2C_6H_7N.HgBr_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—112° Wird von siedendem Wasser zersetzt (KLEIN, *B.* 13, 835). — $2C_6H_7N.HgJ_2$. Schmelzp.: 60° (KLEIN). — $2C_6H_7N.Hg(NO_3)_2$. Weißer Niederschlag. Geht beim Erhitzen mit Wasser in $C_6H_5.NH.HgNO_3 + {}^1/_2H_2O$ und zuletzt in $(C_6H_5.N)_2.Hg_3(NO_3)_2 + 2H_2O$ über. — $2C_6H_7N.HgCy_2$. — $2C_6H_7N.Hg_2(NO_3)_2$. — $2C_6H_7N.SnCl_2$. — $2C_6H_7N.SnCl_4$. — $3C_6H_7N.AsCl_3$. Schmilzt gegen 90° und siedet unzersetzt bei 205—210°. — $3C_6H_7N.SbCl_3$. Schmelzp.: 80°. — $3C_6H_7N.BiCl_3$; — $C_6H_7N.BiOCl$. — $2C_6H_7N.CoCl_2 + 2C_2H_5(OH)$. Blassrothe, blättrige Krystalle. Verliert an der Luft Alkohol und wird dann blau. Zersetzt sich mit Wasser in seine Bestandtheile. Auch beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischem $PtCl_4$ fällt reines Anilinplatindoppelsalz nieder (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). — $3(C_6H_7N.HCN).CoCy_3$ (WESELSKY, *J.* 1869, 314). — $2C_6H_7N.NiCl_2.2C_2H_5(OH)$. Apfelgrüner Niederschlag. Verliert bei 100° Alkohol und wird gelbgrün (LIPPMANN, STRECKER). — $2C_6H_7N.CuCl_2$. Wird als brauner, krystallinischer Niederschlag erhalten beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Anilin und $CuCl_2$ (DESTREM, *Bl.* 30, 482); — $2(C_6H_7N.HCl).CuCl_2$ (DESTREM). — $2C_6H_7N.CuSO_4$ (GERHARDT).

$2(C_6H_5.NH_2).PtCl_2$. *Bildung.* Entsteht direkt aus Anilin und $PtCl_2$ (GORDON, *B.* 3, 176); aus $P(OC_2H_5)_3.2PtCl_2$ und Anilin (COCHIN, *Bl.* 31, 499). — Violettes oder rosafarbenes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löst sich unzersetzt in kochendem Anilin und krystallisirt daraus in gelben Nadeln. Wird von HCl und verdünnter Salpetersäure nicht verändert. Zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr auf 100°, in salzsaures Anilin und REISET'sches Chlorid $4NH_3.PtCl_2$. — $P(N.C_6H_5.H)_3.PtCl_2.C_6H_7N.HCl$; — $P(N.C_6H_5.H)_3.PtCl(OH)$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298). — $2P(OCH_3)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$; — $P(OC_2H_5)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$; — $2P(OC_2H_5)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$ (COCHIN, *J.* 1878, 315). — $P(OC_2H_5)_3.PtCl_2.C_6H_7N$; — $P(OC_2H_5)_3.Pt(OH)_2.C_6H_7N$; — $P_2O(N.H.C_6H_5)_4.PtCl.OH$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298).

Trinitrobenzolanilin $C_6H_7N.C_6H_3(NO_2)_3$ *Bildung.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Anilin und Trinitrobenzol (HEPP, *Bl.* 30, 5). — Rothe Nadeln. Schmelzp.:

123—124°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol (Abscheidung und Reindarstellung von Trinitrobenzol). Verliert an der Luft und beim Waschen mit Alkohol Anilin.

Substitutionsprodukte des Anilins entstanden durch Vertretung von Wasserstoff im aromatischen Kern. Chlor, Brom und Jod wirken direkt subtituirend auf Anilin ein. Da aber die Einwirkung eine heftige ist und zu großen Mengen von Nebenprodukten Veranlassung gibt, so führt man zunächst ein Säureradikal in das Anilin ein und behandelt das entstandene Anilid (am besten Acetanilid $C_6H_5.NH.C_2H_3O$) mit Chlor, Brom oder rauchender Salpetersäure. Das entstandene substituirte Anilid wird dann durch ein Alkali zerlegt. Oder zweckmäßiger, man erhitzt das Anilid mit conc. Schwefelsäure, versetzt mit Wasser und überschüssigem Alkali und zieht das substituirte Anilin durch Schütteln mit Aether aus. — Durch direktes Chloriren oder Bromiren von Acetanilid können nur bis zu 3 Atomen Chlor oder Brom in das Anilin eingeführt werden, geht man aber vom m-Chloranilin aus, so kann Tetrachloranilin erhalten werden.

Das zweite Verfahren der Bildung substituirter Aniline besteht in der Reduktion von substituirten Nitrobenzolen durch Zinnchlorür (Zinn und Salzsäure). $C_6H_4Cl(NO_2) + 6H = C_6H_4Cl.NH_2 + 2H_2O$. Um auf diese Weise aus Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ Nitranilin darzustellen muss aber Schwefelammonium angewendet werden.

Endlich können substituirte Aniline auch durch Erhitzen von substituirten Nitrobenzolen mit Ammoniak gebildet werden. $C_6H_4Cl(NO_2) + NH_3 = C_6H_4(NO_2)NH_2 + HCl$. Diese Reaktion gelingt nur, wenn wenigstens eine Nitrogruppe im Bezolderivat vorhanden ist. Je mehr negative Elemente (Cl, NO_2..) vorhanden sind, um so leichter wirkt das Ammoniak ein. Während z. B. $C_6H_4Cl(NO_2)$ nur langsam mit NH_3 reagirt, erfolgt die Umwandlung bei $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ sehr leicht. Dabei kommt es aber sehr darauf an, wie die NO_2-Gruppe zum Cl, Br, J gelagert ist. Liegen NO_2 und Cl neben einander, so erfolgt der Austausch von Cl gegen NH_2 viel leichter. o-$C_6H_4Cl.NO_2$ wird von NH_3 viel leichter angegriffen als p-$C_6H_4Cl.NO_2$. In diesen und ähnlichen Fällen wird fast stets das Chlor (resp. Br, J) gegen NH_2 ausgetauscht. Nur ganz ausnahmsweise tritt die NO_2-Gruppe mit dem Ammoniak in Wechselwirkung.

Durch den Eintritt von 1 Atom Cl, Br oder J an die Stelle von Wasserstoff wird der basische Charakter des Anilins nur wenig abgeschwächt. Die Chloraniline $C_6H_4Cl.NH_2$ sind kräftige Basen, die mit Säuren beständige Salze liefern. Das Dichloranilin verbindet sich zwar noch mit Säuren, seine Salze mit flüchtigen Mineralsäuren zersetzen sich aber zum gröfsten Theile beim Abdampfen. Das Trichloranilin endlich ist ein völlig neutraler Körper. Die Gegenwart der NH_2-Gruppe kann aber in demselben noch immer leicht durch Behandeln mit Chloracetyl nachgewiesen werden. Es entsteht dann Trichloracetanilid $C_6H_2Cl_3.NH(C_2H_3O)$. Viel stärker werden die basischen Eigenschaften des Anilins abgeschwächt durch den Eintritt der NO_2-Gruppe. Das Dinitranilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ verbindet sich bereits nicht mehr mit Säuren, und das Trinitranilin trägt den ausgesprochenen Charakter eines Säureamides. Wie Letztere zerfällt es beim Kochen mit Alkalien in NH_3 und eine Säure (Trinitrophenol). $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2 + H_2O = NH_3 + C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Monochloranilin $C_6H_4Cl.NH_2$. Das p-Chloranilin ist eine stärkere Base als das m- oder o-Chloranilin. Beim Neutralisiren von wässrigen Lösungen dieser Basen mit Salzsäure werden folgende Wärmemengen entbunden (LUGININ, *B.* 10, 974):

Anilin:	— 7,436 Cal.	
p-Chloranilin:	— 7,198	p-Nitranilin: — 1,811
m-Chloranilin:	— 6,604	
o-Chloranilin:	— 6,274.	

Chloraniline: BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 27.

1. o-Chloranilin. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Chlornitrobenzol. — Weil o-$C_6H_4Cl(NO_2)$ nur sehr schwer frei von p-$C_6H_4Cl(NO_2)$ zu erhalten ist, so enthält das o-Chloranilin stets p-Chloranilin beigemengt. Man versetzt es daher mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und destillirt mit Wasser. Das p-Chloranilin bleibt gröfstentheils im Rückstande. Oder: man giefst 1 Thl. des rohen o-Chloranilins in eine heifse Lösung von 2 Thln. Pikrinsäure in 5 Thln. Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst das Pikrat des o-Chloranilins. — Oder man stellt Chloracetanilid $C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$ dar und krystallisirt dasselbe aus Benzol (C_6H_6) um. Zunächst krystallisirt das sehr viel schwerer lösliche Anilid des p-Chloranilins. Das o-Chloracetanilid zerlegt man durch Destillation mit Natronlauge.

o-Chloranilin ist flüssig und erstarrt nicht bei — 14°. Siedep.: 207° (i. D.). Spec. Gew. = 1,2338 bei 0°. — $C_6H_6ClN.HCl$. Grofse rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser

° lösen 11,96 Thle. Salz. — $C_6H_6ClN.NHO_3$. 100 Thle. Wasser von 13,5° lösen 10,2 Thle. Das Pikrat ist in heifsem Wasser etwas löslich, fast gar nicht in kaltem. In Alkohol zol ist es viel weniger löslich als das Pikrat des p-Chloranilins.

Chloranilin. *Bildung.* Aus m-$C_6H_4Cl.NO_2$ und $SnCl_2$. — Flüssig. Siedep.: D.) bei 767,3 mm. Spec. Gew. = 1,2432 bei 0°. Ziemlich starke Base; die Salze beim Kochen mit Wasser nur theilweise zerlegt. — $C_6H_6ClN.HCl$. — $C_6H_6ClN.HNO_3$. islich in kaltem Wasser. — $(C_6H_6ClN)_2.H_2SO_4$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Chloranilin. *Bildung.* Ist das erste Einwirkungsprodukt von Chlor auf Anilin *J.* 1860, 349); entsteht auch der Destillation von Chlorisatin mit Kali (HOFMANN, .). — *Darstellung.* Man reducirt p-Chlornitrobenzol mit Zinnchlorürlösung. ›mbische Prismen (GROTH, *B.* 3, 453). Schmelzp.: 69,69° (MILLS, *A.* 176, 355); 230—231° (i. D.). Sublimirtes p-Chloranilin schmilzt bei 70—71°. Kräftige Base, agiren die Salze sauer; Thonerde- und Zinklösungen werden von p-Chloranilin gefällt.

ze: HOFMANN. — $C_6H_6ClN.HCl$. Sehr schöne, grofse Krystalle. — $(C_6H_6ClN.HCl)_2PtCl_4$. ClN.HNO_3. Grofse Blätter. 100 Thle. Wasser von 12,5° lösen 6,74 Thle. Salz (B., K.). ClN)$_2$.H_2SO_4. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — Dioxalat $C_6H_6ClN.C_2H_2O_4$). Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol.

hloraniline $C_6H_3Cl_2.NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 215).

Dichloraniline. a) Unsymmetrisches ($NH_2:Cl:Cl = 1:3:4$). *Bildung.* Aus hlornitrobenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzp.: 43°); beim Chloriren von m-Chloranilin. breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71,5°. Siedep.: 272°. Schwer löslich in Ziemlich starke Base; das Sulfat wird beim Kochen mit Wasser nur allmählich Ersetzt man im (a-)o-Dichloranilin die NH_2-Gruppe durch Chlor, so resultirt ge- ies (a-)Trichlorbenzol.

nachbartes Dichloranilin ($NH_2:Cl:Cl = 1:2:3$). *Bildung.* Durch Reduk- benachbarten o-Dichlornitrobenzol, welches beim Chloriren von Nitrobenzol in rt von $SbCl_3$ entsteht, aber nicht isolirt werden konnte. — Nadeln (aus Ligroïn). p.: 23—24°. Siedep.: 252°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Beim ch von NH_2 gegen Cl entsteht benachbartes Trichlorbenzol.

Dichloraniline. a) Unsymmetrisches (gewöhnliches) m-Dichloranilin l:Cl = 1:2:4). *Bildung.* Bei der Einwirkung von 2 Mol. Chlor auf 1 Mol. id (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 95; WITT, *B.* 7, 1602). — Lange Nadeln (aus em Weingeist). Schmelzp.: 63°; Siedep.: 245° (i. D.). Liefert beim Behandeln hylnitrit m-Dichlorbenzol. — $C_6H_5Cl_2N.HCl$. Nadeln. — $(C_6H_5Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$ *A.* 121, 268).

mmetrisches m-Dichloranilin ($NH_2:Cl:Cl = 1:3:5$). *Bildung.* Beim n von symmetrischem m-Dichlornitrobenzol (WITT, *B.* 8, 145). — Nadeln. Schmelzp.: Siedep.: 259—260° (B., K.).

nachbartes m-Dichloranilin ($NH_2:Cl:Cl = 1:2:6$). *Bildung.* Aus benach- n-Dichlornitrobenzol (Schmelzp.: 71°) und $SnCl_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 39°.

Dichloranilin ($NH_2:Cl:Cl = 1:2:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Dichlor- zol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzp.: 55°) (JUNGFLEISCH, *A. ch.* [4] 15, 252). Beim von m-Chloranilin. Aus Nitrobenzol und rauchender Salzsäure bei 240—250° AUER, *A. Spl.* 7, 209). — Lange, dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 50°. 251°.

chloraniline $C_6H_2Cl_3.NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 230).

wöhnliches Trichloranilin ($NH_2:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim von Anilin (HOFMANN, *A.* 53, 35); aus Anilin und $SO_2.Cl_2$ (WENGHÖFFER, *J.* 6, 449). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77,5°. Siedep.: 262° (i. D.) mm von 0°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn. Giebt beim Be- mit Aethylnitrit s-Trichlorbenzol und beim Austausch von NH_2 gegen Chlor etrisches Tetrachlorbenzol. — Zerfällt beim Erhitzen mit Chlorjod auf 350° in N C_6Cl_6 (RUOFF).

chloranilin aus a-Trichlorbenzol ($NH_2:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:5$). *Bildung.* duciren von (a-)Trichlornitrobenzol ($NO_2:Cl_3 = 1:2:4:5$ (Schmelzp.: 58°) (LESIMPLE, 125). Beim Chloriren von m-Chloranilin, p-Dichloranilin und (a-)o-Dichloranilin. ln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Siedet gegen 270° (LESIMPLE). Beim Aus- on NH_2 gegen Cl entsteht s-Tetrachlorbenzol.

chloranilin aus v-Trichlorbenzol ($NH_2:Cl:Cl:Cl = 1:2:3:4$). *Bildung.* loriren von m-Chloranilin oder (a)-o-Dichloranilin; aus v-Trichlor-v-Nitrobenzol l$_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 235). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: edep.: 292° (i. D.) bei 774,0 mm. Liefert beim Behandeln mit Aethylnitrit v-$C_6H_3Cl_3$ Austausch von NH_2 gegen Chlor v-$C_6H_2Cl_4$.

Tetrachloraniline $C_6HCl_4.NH_2$

1. Symmetrisches ($NH_2 : Cl_4 = 1:2:3:5:6$). *Bildung.* Durch Reduktion (s-)Tetrachlornitrobenzol (LESIMPLE, *Z.* 1868, 227). — Schmelzp.: 90°.

2. Unsymmetrisches ($NH_2 : Cl_4 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Chloriren m-Chloranilin (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 236). — Schmelzp.: 88°. Geht durch petrigäther in a-Tetrachlorbenzol über.

3. Benachbartes ($NH_2 : Cl_4 = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Durch Reduktion (v-)Tetrachlornitrobenzol (B., K.). — Schmelzp.: 118°.

Pentachloranilin $C_6Cl_5.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Pentachlornit benzol (JUNGFLEISCH).

Monobromaniline $C_6H_4Br.NH_2$.

1. o-Bromanilin. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Bromnitrobenzol. — Kr talle. Schmelzp.: 31—31,5°; siedet unzersetzt bei 250—251° (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 11

2. m-Bromanilin. *Bildung.* Aus m-Bromnitrobenzol. — Krystalle. Schmelzp.: 18—18 Siedep.: 251° (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364).

3. p-Bromanilin. *Bildung.* Aus p-Bromnitrobenzol durch Reduktion; beim Bromi von Anilin (KEKULÉ, *Z.* 1866, 687) oder besser von Acetanilid (MILLS, *J.* 1860, 349). Rhombische Krystalle (ARZRUNI, *A.* 188, 23). Schmelzp.: 63° (FITTIG, MAGER, *B.* 1176); 66,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 342). Siedet nicht unzersetzt. Zerfällt bei mehrfac Destillation in Anilin, gewöhnliches Di- und in Tribromanilin. Beim Erhitzen mit co Salzsäure auf 150—160° erfolgt Spaltung in Anilin und Dibromanilin (FITTIG, BÜCHN *A.* 188, 23). — Natrium in eine ätherische Lösung von p-Bromanilin eingetragen, erze Azobenzol aber kein Benzidin (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 9, 1398). — Ganz ebenso v halten sich o-Brom- und m-Chloranilin zu Natrium (A., S., *B.* 10, 1802).

Salze: HOFMANN, *A.* 53, 43. — $C_6H_4Br.NH_2.HCl$. Große monokline Krystalle. $(C_6H_4Br.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_6H_4Br.NH_2)_2.C_2H_2O_4$. Undeutliche Krystalle, schwer löslich Wasser und Alkohol.

Dibromaniline $C_6H_3Br_2.NH_2$.

1. o-Dibromanilin (Unsymmetrisches) ($NH_2 : Br : Br = 1:3:4$). *Bildung.* A o-Dibromnitrobenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 305). — Schmelzp.: 80,4°. Besitzt basis Eigenschaften.

2. m-Dibromaniline. a) Unsymmetrisches (gewöhnliches) ($NH_2 : Br : Br = 1:2:$ *Bildung.* Bei der Destillation von Dibromisatin (HOFMANN, *A.* 53, 47) oder Dibro acetanilid (GRIESS, *A.* 121, 266), dargestellt aus p- oder o-Bromacetanilid, mit Kali. Du Reduktion von m-Dibromnitrobenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 343; WURSTER, *B.* 6, 149 beim Erhitzen von Azoxybenzid mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,38) im B (SENDZIUK, *Z.* 1870, 266). Aus Nitrobenzol und HBr wird bei 185—190° Di- und Tribro anilin erhalten (BAUMHAUER, *B.* 2, 122). — Nadeln oder lange Blättchen. Schmelzp.: 79, Giebt mit Salpetrigäther m-Dibrombenzol (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 169; WURST *B.* 6, 1486) und beim Austausch von NH_2 gegen Brom a-Tribrombenzol (Schmelzp.: 4 (WURSTER). — Führt man das Dibromanilin in das salpetersaure Diazosalz $C_6H_3Br_2N_2.N$ über und erhitzt Letzteres mit Wasser, so entsteht kein Dibromphenol, sondern m- brombenzol (WROBLEVSKY, *B.* 7, 1061). — $C_6H_3Br_2.NH_2.HCl$. Palmzweigartige Krystalle (— $(C_6H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$ (GRIESS). — $(C_6H_5Br_2N)_2.H_2SO_4$ (SENDZIUK).

b) Symmetrisches m-Dibromanilin ($NH_2 : Br : Br = 1:3:5$). *Bildung.* der Reduktion von symmetrischem m-Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 104,5°) (KÖRN *J.* 1875, 344). — Nadeln. Schmelzp.: 56,5°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dibrombe und beim Austausch von NH_2 gegen Br s-Tribrombenzol.

3. p-Dibromanilin ($NH_2 : Br : Br = 1:2:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Dibr nitrobenzol (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 180). — Schmelzp.: 51—52°.

Tribromaniline $C_6H_2Br_3.NH_2$.

1. Symmetrisches (gewöhnliches) Tribromanilin ($NH_2 : Br_3 = 1:2:4:6$). *Bildu* Beim Bromiren von Anilin (FRITZSCHE, *A.* 44. 291; HOFMANN, *A.* 53, 50), p- ode Bromanilin (KÖRNER, *J*, 1875, 342). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit HBr auf 1 neben (a-)m-Dibromanilin (BAUMHAUER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 118° (KÖRN 119—120° (FITTIG, BÜCHNER, *A.* 188, 26); siedet unzersetzt bei 300° (FRITZSCHE). G mit Salpetrigäther s-Tribrombenzol (MEYER, STÜBER, *B.* 4, 962) und beim Austausch NH_2 gegen Br a-Tetrabrombenzol (WURSTER, NÖLTING, *B.* 7, 1564). Verbindet sich n mit Säuren.

2. (a-)Benachbartes Tribromanilin ($NH_2 : Br_3 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Bei Reduktion von (v-)Tribrom-(a-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 112°) (KÖRNER, *J.* 1875, 311). Krystalle. Schmilzt nicht bei 130°, zersetzt sich in höherer Temperatur. Verbindet leicht mit Säuren (Unterschied von s-Tribromanilin).

a-Tetrabromanilin $C_6HBr_4.NH_2$ ($NH_2 : Br_4 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Bromanilin oder von p-Dibromanilin (KÖRNER, *J.* 1875, 343; WURSTER, NÖLTING, *B.* 7, 1564). — Nadeln. Schmelzp.: 115,3° (K.), 116—117° (W., N.). Giebt mit Salpetrigäther a-Tetrabrombenzol.

Pentabromanilin $C_6Br_5.NH_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von (s)-m-Dibromanilin (Schmelzp.: 56,5°) (KÖRNER, *J.* 1875, 344). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Wird von Salpetrigäther unter gewöhnlichem Druck nicht angegriffen.

Chlorbromanilin. o-Chlor-p-Bromanilin $C_6H_3ClBr.NH_2$ ($NH_2 : Cl : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Bromanilin, bei heftiger Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf p-Bromnitrobenzol (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 312; FITTIG, BÜCHNER, *A.* 188, 14); beim Chloriren von p-Bromanilin (F., B.). — Zolllange Prismen. Schmelzp.: 69—69,5°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — $C_6H_5ClBrN.HCl$.

Dichlor-p-Bromanilin $C_6H_2Cl_2Br.NH_2$ ($NH_2 : Cl : Br : Cl = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Chloriren von p-Bromanilin (FITTIG, BÜCHNER, *A.* 188, 22). Krystalle. — Schmelzp.: 83,5°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

p-Chlordibromanilin $C_6H_2ClBr_2.NH_2$ ($NH_2 : Br : Cl : Br = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Chloranilin (HOFMANN, *A.* 53, 38). — Indifferente Krystalle.

Jodaniline $C_6H_4J.NH_2$. 1. m-Jodanilin. *Bildung.* Durch Reduktion von m-Jodnitrobenzol (GRIESS, *Z.* 1866, 218). Blättchen. Schmelzp.: 25°.

2. p-Jodanilin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf Anilin (HOFMANN, *A.* 67, 61); durch Reduktion von p-Jodnitrobenzol (GRIESS, *Z.* 1866, 218; KEKULÉ, *Z.* 1866, 687). — *Darstellung.* Man kocht p-Jodacetanilid mit conc. Salzsäure (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 108). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 60°. Fällt Thonerdelösung, aber nicht Zink- oder Eisenoxydlösung. — Beim Erhitzen mit Jodäthyl entsteht Aethyl- und Diäthylanilin, neben freiem Jod (HOFMANN, *J.* 1864, 421). — Mit Chlor oder Brom entsteht Trichlor-, resp. Tribromanilin.

Salze: HOFMANN. — $C_6H_6JN.HCl$. — $(C_6H_6JN.HCl)_2PtCl_4$. — $(C_6H_6JN)_2.H_2SO_4$. — $(C_6H_6JN)_2.C_2H_2O_4$.

Dasselbe Jodanilin soll aus Anilin und Jodcyan entstehen, nur wird dafür der Schmelzpunkt von 83° angegeben (RABE, *B.* 10, 1717).

m-Dijodanilin $C_6H_3J_2.NH_2$ ($NH_2 : J : J = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Behandeln der Verbindung $C_6H_5NH.HgCl$ mit alkoholischem Jod (RUDOLPH, *B.* 11, 78); beim Einleiten von (2 Mol.) Chlorjod in eine essigsaure Lösung von Anilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 109). — Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Verbindet sich mit Säuren; die Salze werden aber schon durch kaltes Wasser zerlegt. Giebt mit Salpetrigäther m-Dijodbenzol. — Salze: RUDOLPH. — $C_6H_5J_2N.HCl$ — $(C_6H_5J_2N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_5J_2N.HNO_3$. — $(C_6H_5J_2N)_2.2H_2SO_4$.

s-Trijodanilin $C_6H_2J_3.NH_2$ ($NH_2 : J : J : J = 1:2:4:6$). *Bildung.* 3 Mol. Chlorjod werden in eine salzsaure Anilinlösung geleitet (STENHOUSE, *A.* 134, 213; MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 111). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 185,5°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem.

Nitraniline $C_6H_4(NO_2).NH_2$. 1. o-Nitranilin. *Bildung.* Entsteht, neben p-Nitranilin, beim Nitriren von Acetanilid; aus o-$C_6H_4Br(NO_2)$ und alkoholischem Ammoniak bei 180° (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 114); aus o-Nitranisol $C_6H_4(NO_2).OCH_3$ und Ammoniak bei 190—200° (SALKOWSKI, *A.* 174, 278); durch Reduktion von o-Dinitrobenzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 1374). — Orangelbe Nadeln. Schmelzp.: 71,5° (KÖRNER).

2. m-Nitranilin. *Bildung.* Bei partieller Reduktion des m-Dinitrobenzols (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* 57, 215). — *Darstellung.* Man übergießt 10 Thle. m-Dinitrobenzol mit 30 Thln. Alkohol (von 90°), giebt 5 g conc. Ammoniak hinzu und leitet unter zeitweisem Erwärmen Schwefelwasserstoff ein, bis eine Gewichtszunahme um 6 Thle. erfolgt. Dann fällt man mit Wasser und entzieht dem Niederschlage, durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, das m-Nitranilin. Die salzsaure Lösung wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag aus kochendem Wasser umkrystallisirt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 44). — Lange gelbe Nadeln. Schmelzp.: 109,9° (KÖRNER); 114° (HÜBNER, *B.* 10, 1716). Siedep.: 285° (M., H.). Spec. Gew. = 1,430 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Schmeckt brennend süßs. Fällt keine Metallsalze. Löslich bei 18,5° in 600 Thln. Wasser. Wird durch Kochen mit Natron nicht zerlegt (WAGNER, *B.* 7, 77).

$C_6H_6(NO_2)N.HCl$. — $[C_6H_6(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4$. — $[C_6H_6(NO_2)N]_2.C_2H_2O_4$.

3. p-Nitranilin. *Bildung.* Beim Nitriren von Aniliden (ARPPE, *A.* 93, 357; HOFMANN, *J.* 1860, 349); aus p-Nitrophenolmethyläther (p-Nitranisol) $C_6H_4(NO_2).OCH_3$ und Ammoniak bei 190—200° (SALKOWSKY, *A.* 174, 281); durch Reduktion von p-Dinitrobenzol (ZINCKE, RINNE, *B.* 7, 871). Aus p-$C_6H_4Cl(NO_2)$ und Ammoniak (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 232). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Acetanilid in 3 Thln. kalt-

gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, versetzt, nach erfolgter Lösung, mit Eiswasser u filtrirt das p-Nitracetanilid ab. Aus dem Filtrat wird durch Chloroform das o-Acetanil ausgeschüttelt (GRETHEN, *B.* 9, 775; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 83). Man zersetzt bei Acetylderivate durch Kochen mit starker Salzsäure (WITT, *B.* 8, 144). — Anilinsulfat wird in v kalter conc. Schwefelsäure gelöst und tropfenweise, bei starker Abkühlung, mit der berechnet Menge rauchender, ebenfalls mit H_2SO_4 stark verdünnter, Salpetersäure zusammengebracht. M fällt mit Eiswasser, neutralisirt mit Soda und destillirt: o- und m-Nitranilin gehen mit d Wasserdämpfen über, p-Nitranilin bleibt zurück. Man krystallisirt die Basen aus Benzol (od Wasser) um (HÜBNER, *B.* 10, 1716). — Lange gelbe Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt mon klin (BODEWIG, *J.* 1879, 416). Schmelzp.: 147° (HÜBNER). Spec. Gew. = 1,424 (SCHRÖDE *B.* 12, 563). Löslich in 45 Thln. kochendem und in 1250 Thln. Wasser von 18,5° (ARPPE Fast geschmacklos. Sehr schwache Base. Das salzsaure Salz wird durch Wasser völl zerlegt. p- und o-Nitranilin verbinden sich nicht mit Jodäthyl (HOFMANN, *J.* 186 421). — Beim Kochen von p-Nitracetanilid mit conc. Natronlauge wird p-Nitrophen gebildet (WAGNER, *B.* 7, 76). — Salze: ARPPE. — $C_6H_6(NO_2)N.HCl$. Große Tafeln. - $[C_6H_6(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4$; — $C_6H_6(NO_2)N.HCl.PtCl_4$. — $[C_6H_6(NO_2)N]_2.H_2SO_4$.

Dinitranilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$. 1. Unsymmetrisches m-Dinitranilin (NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Zerlegen von Dinitrosuccinanil (GOTTLIEB, *A.* 8 24) oder besser Dinitracetanilid $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$ mit Kali (RUDNEW, *Z.* 1871, 202); a (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol (Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 187 233) oder besser (a-)Brom-m-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak (CLEMM, *J. p* (2) 1, 145); aus Dinitroanisol $C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3$ (Schmelzp.: 86—87°) und alkoholische Ammoniak bei 120° (SALKOWSKY, *A.* 174, 263). — *Darstellung.* Aus $C_6H_3Br(NO_2)_2$ u NH_3. — Gelbe, bläulich schimmernde, monokline Krystalle. Schmelzp.: 175° (R.); 18 (SCHAUMANN, *B.* 12, 1345). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedende 1000 Thle. Weingeist (von 88%) lösen bei 18° 5,8 Thle. (RUDNEW); 1 Thl. löst sich i 132,6 Thln. Alkohol (von 95%) bei 21° (SALKOWSKY, *A.* 174, 274). Verbindet sich nic mit Säuren. Giebt mit Salpetrigäther m-Dinitrobenzol. — Beim Kochen mit conc. Kal lauge tritt Spaltung in NH_3 und m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 114°) ein (WILLGEROD *B.* 9, 979). Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht eine rothe Färbun (Empfindliche Reaktion) (WILLGERODT, *B.* 10, 1686).

2. Benachbartes m-Dinitranilin (NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6). *Bildung.* A dem Dinitroanisol (Schmelzp.: 116°) (OCH_3 : NO_2 NO_2 = 1 : 2 : 6) und Ammoniak bei 130° (SA KOWSKY, *A.* 174, 273); aus (v-)m-Dijod-Nitrobenzol und alkoholischem Ammoniak b 170—180° (KÖRNER, *J.* 1875, 345). — Lange gelbe Nadeln. Schmelzp.: 138°. 1 Thl. lö sich in 192 Thln. Alkohol von 95% bei 21°. Giebt mit Salpetrigäther, bei 130° im Roh m-Dinitrobenzol (S.).

Trinitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ (NH_2 : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildun* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlortrinitrobenzol $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (PISANI, *A.* 92, 32 und auf Pikrinsäureäther. — Dunkelgelbe, bläulich schimmernde, monokline Tafeln (aus Ei essig). Schmelzp.: 188°. — Wird von Zinn und Salzsäure zu Diamidooxyphen $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$ reducirt (SALKOWSKY, *A.* 174, 261). — Salpetrigäther wirkt selbst b 160° nicht ein (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 187).

Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen. Trinitranilin verbindet sich dire mit (1 Mol.) Kohlenwasserstoffen (PALM, LIEBERMANN, *B.* 8, 378) und mit Basen (ME TENS, *B.* 11, 843).

Benzoltrinitranilin $C_6H_6.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Hellgelbe Prismen, die rasch an d Luft verwittern (M.).

Toluoltrinitranilin $C_7H_8.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$.

Anilintrinitranilin $C_6H_5.NH_2.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Schwarze Prismen. Zersetzt si theilweise beim Kochen mit Alkohol (M.).

Chlornitraniline $C_6H_3Cl(NO_2).NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98; *Ж.* 9, 9

1. Derivate des o-Chloranilins. Beim Nitriren des o-Chloracetanilids (10 Th desselben werden in ein abgekühltes Gemisch von 15 Thln. Salpetersäure [spec. Gew. 1,52] und 30 Thln. Schwefelsäure allmählich eingetragen; man fällt mit Schnee) bild sich zwei Chlornitracetanilide, die man durch Destillation mit Natron zerlegt. I überdestillirten Basen trennt man durch Ligroïn. Erst krystallisirt o-Chlor-m-Nitranilin.

a) o-Chlor-m-Nitranilin (NH_2:Cl:NO_2 = 1:2:5). Gelbe Nadeln. Schmelz 117—118°. Giebt mit Salpetrigäther p-Chlornitrobenzol.

b) o-Chlor-p-Nitranilin (NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4). Entsteht nur in kleiner Men — Giebt mit Salpetrigäther m-Chlornitrobenzol. Dieses Chlornitranilin wurde nicht re dargestellt. Es ist daher möglich, daſs es identisch ist mit dem Produkte der Einwirku

von (alkoholischem) Ammoniak auf o-Dichlornitrobenzol ($Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4$) bei 210°. Das auf diese Art dargestellte Chlornitranilin bildet hellgelbe Nadeln, die bei 104—105° schmelzen; beim Behandeln mit Salpetrigäther liefert es m-Chlornitrobenzol.

2. Derivate des m-Chloranilins. Beim Nitriren von m-Chloracetanilid (in der beim o-Chloracetanilid angegebenen Weise) entstehen ebenfalls zwei Chlornitraniline. Man spaltet die Acetylderivate durch Erhitzen mit Ammoniak bei 160° und trennt die Basen durch Destillation mit Wasserdampf. Das m-Chlor-o-Nitranilin verflüchtigt sich allein.

a) m-Chlor-o-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6$). Entsteht auch aus m-Dichlornitrobenzol ($Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6$) (Schmelzp.: 33°) mit alkoholischem Ammoniak bei 160° (KÖRNER, *J.* 1875, 351) und aus Chlor-o-Dinitrobenzol ($NO_2 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4$) (Schmelzp.: 39°) und Ammoniak (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1826). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Giebt mit Salpetrigäther p-Chlornitrobenzol. Durch Reduktion kann daraus o-Phenylendiamin erhalten werden.

b) m-Chlor-p-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4$). Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 156—157°. Giebt mit Salpetrigäther o-Chlornitrobenzol.

3. Derivat des p-Chloranilins. p-Chlor-o-Nitranilin ($NH_2 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Chloracetanilid; aus p-Dichlornitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 100° (KÖRNER, *J.* 1875, 351). — Orangerothe, flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 115°. Giebt mit Salpetrigäther m-Chlornitrobenzol und durch Reduktion und Behandlung mit Natriumamalgam o-Phenylendiamin.

Chlordinitranilin $C_6H_2Cl(NO_2)_2NH_2$ ($NH_2 : NO_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus p-Dichlor-α-Dinitrobenzol (Schmelzp. 104°) und alkoholischem Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 352); beim Chloriren von (v-)m-Dinitranilin (Schmelzp.: 138°); aus β-Chlordinitrophenolmethyläther $C_6H_2Cl(NO_2)_2.OCH_3$ ($OCH_3 : NO_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) (Schmelzp.: 65,4°) und Ammoniak (KÖRNER). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 144,7°. Geht beim Erwärmen mit Kalilauge rasch in Chlordinitrophenol über.

Dichlornitranilin $C_6H_2Cl_2(NO_2).NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 221).

1. Derivate des o-Dichloranilins. a) Symmetrisches o-Dichlor-Nitranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus a-Trichlor-(s-)Nitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 200°. Beim Nitriren von (a-)o-Dichloracetanilid, neben einer isomeren Verbindung. Man trennt beide Acetylderivate durch Alkohol; jenes des o-Dichlor-(s-)Nitroanilins ist darin weniger löslich. Die Acetylderivate werden durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure gespalten. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 175°. Beim Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht a-Trichlor-(s-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 58°).

b) Benachbartes o-Dichloranilin (?) ($NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 (?) : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Nitriren von o-Dichloracetanilid. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 95—96°.

c) Benachbartes (v-)o-Dichlornitranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 6$). *Bildung.* Aus v-Trichlor-(v-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 55—56°) und alkoholischem Ammoniak bei 210°. — Hellgelbe Krystallnadeln. Schmelzp.: 162—163°. Giebt mit Salpetrigäther o-Dichlor-(a-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 43°).

2. Derivate des m-Dichloranilins. a) (s-)m-Dichlor-o-Nitranilin ($NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Siehe (s-)m-Dichlor-p-Nitrobenzol. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 79°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlornitrobenzol (Schmelzp.: 33°).

b) (s-)m-p-Nitr-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Chloracetanilid, neben dem o-Derivat. Man trennt das Gemenge durch CS_2, worin sich nur m-Dichlor-o-Nitroacetanilid löst. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlor-v-Nitrobenzol (Schmelzp.: 71°).

c. (a-)m-Dichlor-o-Nitranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Nitriren von (a-)m-Dichloracetanilid ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4$) (WITT, *B.* 7, 1603), oder Chloriren von p-Chlor-o-Nitroacetanilid ($NH_2 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4$) (WITT, *B.* 8, 820). Das Acetylderivat wird mit Salzsäure auf 150—180° erhitzt. — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlor-(s-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 64—65°).

d. (v-)m-Dichlor-p-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Chloriren von p-Nitranilin (KÖRNER, *J.* 1875, 323; WITT, *B.* 8, 143). — Citronengelbe, kurze Nadeln. Schmelzp.: 188°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlor-(s-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 64—65°).

3. Derivate des p-Dichloranilins. a) Symmetrisches p-Dichlornitroanilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dichloracetanilid entstehen zwei Dichlornitroacetanilide, welche sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Benzol trennen lassen. Das darin leichter lösliche Acetylderivat entspricht dem p-Dichlor-(s-)Nitranilin. Die Anilide werden durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 100° gespalten. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 153°. Sehr leicht löslich in Alkohol,

ziemlich schwer in Essigsäure (von 50%), fast gar nicht in Ligroïn. Beim Austaus der NH_2-Gruppe gegen Chlor entsteht a-Trichlor-(s-)Nitrobenzol.

b) Benachbartes p-Dichlornitranilin ($NH_2:Cl:Cl:NO_2$ = 1:2:5:6). *Bildung.* Entsteht, neben dem (s-)Derivat, beim Nitriren von p-Dichloracetanilid (B., K. aus p-Dichlor-β-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 150—160° (?) (Körner, *J.* 1875, 352). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 67—68°. Sehr leicht löslich in Alkoh kaum in kaltem Ligroïn. Giebt mit Salpetrigäther p-Dichlornitrobenzol. Durch Einführung von Chlor an die Stelle von NH_2 entsteht a-Trichlor-(v-)Nitrobenzol (Schmelzp. 88—89°).

Dichlordinitranilin $C_6H(NO_2)_2Cl_2.NH_2$ ($NH_2:NO_2:Cl:Cl:NO_2$ = 1:2(?):3:4:6 *Bildung.* Beim Eintragen von (a-)o-Dichloracetanilid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52 neben zwei isomeren Dichlornitroacetaniliden. Aus der alkoholischen Lösung des Gemenge krystallisiren zunächst die Dichlormononitroacetanilide aus (Beilstein, Kurbatow, *A.* 196, 227). Das Acetylderivat wird durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zerlegt — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 127—128°

Trichlornitranilin $C_6HCl_3(NO_2).NH_2$ ($NH_2:NO_2:Cl:Cl:Cl$ = 1:2(?):3:4:6) *Bildung.* Beim Nitriren von (a-)Trichloracetanilid (Schmelzp.: 184—185°) (Beilstein Kurbatow, *A.* 196, 235). Um die Acetylgruppe zu eliminiren, wird das Acetylderiva mit Salzsäure auf 100° erhitzt. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124°.

Bromnitraniline $C_6H_3Br(NO_2).NH_2$.

1. Derivat des o-Bromanilins. o-Brom-p-Nitranilin ($NH_2:Br:NO_2$=1:2:4) *Bildung.* Beim Nitriren von o-Bromacetanilid; aus o-Dibromnitrobenzol (Schmelzp. 58,6°) und alkoholischem Ammoniak bei 190° (Körner, *J.* 1875, 350); beim Bromiren von p-Nitrobenzanilid (Hübner, *B.* 10, 1709). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 104,5°. Giebt mit Salpetrigäther m-Bromnitrobenzol. Geht durch totale Reduktion in p-Phenylen diamin über.

2. Derivat des m-Bromanilins. m-Brom-(a-)o-Nitranilin ($NH_2:Br:NO_2$=1:3:6) Aus m-Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 61,6°) und alkoholischem Ammoniak bei 160° (Wurster, *B.* 6, 1542; Körner, *J.* 1875, 348); aus Brom-o-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 56,4° und alkoholischem Ammoniak bei 180° (Körner, *J.* 1875, 333). — Rothgelbe Nadeln Schmelzp.: 151,4°. Giebt mit Salpetrigäther p-Bromnitrobenzol. Bei totaler Reduktion entsteht o-Phenylendiamin. Bei längerem Stehen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38 wird ein bei 81,4° schmelzendes Bromdinitrophenol gebildet.

3. Derivat des p-Bromanilins. p-Brom-o-Nitranilin ($NH_2:NO_2:Br$=1:2:4) *Bildung.* Beim Nitriren von p-Bromacetanilid (Hübner, Retschy, *B.* 6, 796); beim Erhitzen von p-Dibromnitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 200—210° (Meyer Wurster, *A.* 171, 59); aus p-Chlorbromnitrobenzol (Schmelzp.: 68,6°) und Ammoniak (Körner, *J.* 1875, 328). — Orangegelbe Nadeln. Sublimirbar. Schmelzp.: 111,4° (Körner) Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Salpetrigäther m-Bromnitrobenzol. — Bei de Reduktion und Elimination des Broms entsteht o-Phenylendiamin.

Bromdinitraniline $C_6H_2Br(NO_2)_2.NH_2$.

1. (a-)Brom-m-Dinitranilin ($NH_2:NO_2:NO_2:Br$ = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Dinitranilin (Körner, *J.* 1875, 350). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 144 Wird von Salpetrigäther nicht verändert. Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3 un Bromdinitrophenol (Schmelzp.: 118,2°).

2. Bromdinitranilin (?). *Bildung.* Aus -m-Dibromdinitrobenzol und alkoholische Ammoniak (Körner, *J.* 1875, 333). — Lange, flache, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 178,

3. Bromdinitranilin aus p-Dibrom-β-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak b 100° (Austen, *B.* 9, 919). — Orangerothe Schuppen. Schmelzp.: 160°.

Dibromnitraniline $C_6H_2Br_2(NO_2).NH_2$.

1. Derivat des (a-)m-Dibromanilins ($NH_2:Br:Br:NO_2$ = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Nitriren von (gewöhnlichem) m-Dibromacetanilid und Zerlegen des Nitroprodukt mit Ammoniak bei 150° (Remmers, *B.* 7, 349); beim Bromiren von o-Nitranilin; a Dibrom-o-Nitroanisol oder Tribromnitrobenzol (Schmelzp.: 119,5°) und alkoholisch Ammoniak (Körner, *J.* 1875, 347). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 127,3°. Giebt m Salpetrigäther m-Dibrom-(s-)Nitrobenzol.

2. Derivat des (v-)m-Dibromanilins ($NH_2:Br:NO_2:Br$ = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Nitranilin (Wurster, Nölting, *B.* 7, 1564); aus (v-)Tribromnit benzol (Schmelzp.: 112°) und alkoholischem Ammoniak bei 150°; aus Dibrom-p-Nitroani ($OCH_3:Br:NO_2:Br$=1:2:4:6) und alkoholischem Ammoniak (Körner, *J.* 1875, 346). — Lan dünne, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 202,5°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dibrom-(s-)Nitrobenz Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht (v-)Tribromnitrobenzol (Schmelzp.: 11

3. Derivat des p-Dibromanilins. *Bildung.* Aus p-Dibrom-α-Dinitroben

Schmelzp.: 159°) und alkoholischem Ammoniak bei 100° (AUSTEN, *B.* 9, 622). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 75°. Giebt mit Amylnitrit p-Dibromnitrobenzol.

Tribromnitraniline $C_6HBr_3(NO_2).NH_2$.

1. Tribrom-m-Nitranilin (NH_2:Br:NO_2:Br:Br = 1:2:3:4:6). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Nitranilin (KÖRNER, *J.* 1875, 347). — Grünlich-gelbe, leicht in Alkohol lösliche Nadeln. Schmelzp.: 102,5°. Giebt mit Salpetrigäther s-Tribromnitrobenzol. Wahrscheinlich entsteht dasselbe Tribromnitranilin bei der Einwirkung von Brom auf m-Diazoamidonitrobenzol (GRIESS, *Phil. Trans.* 3, (1864), 709). $C_{12}H_8(NO_2)_2N_3 + 8Br = C_6H(NO_2)Br_3.NH_2 + C_6H_4(NO_2)N_2.Br_3 + 2HBr$.

2. (s-)Tribromnitranilin (NH_2:Br:NO_2:Br:Br = 1:2:3:4:6). *Bildung.* (s-)Tribromacetanilid wird mit rauchender Salpetersäure mäßig erwärmt und das Produkt mit Ammoniak auf 180—200° erhitzt (REMMERS, *B.* 9, 351). — Breite gelbe Nadeln, schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 214—215°. Theoretisch sollte dieses Tribromnitranilin mit jenem aus m-Nitranilin identisch sein. Die Angaben von KÖRNER und REMMERS deuten aber auf ganz verschiedene Körper.

3. (v-)Tribromnitranilin (NH_2:Br:Br:Br:NO_2 = 1:2:3:4:6). *Bildung.* Beim Einleiten von Brom in m-Bromnitranilin (Schmelzp.: 151,4°). — Kleine gelbe Nadeln. Schmelzp.: 161,4°. Giebt mit Salpetrigäther (v-)Tribrom-(a-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 112°).

Chlorbromnitranilin $C_6H_2ClBr(NO_2).NH_2$(NH_2:NO_2:Cl:Br = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Chlor-o-Nitranilin (Schmelzp.: 116,4°) (KÖRNER, *J.* 1875, 352). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106,4°. Giebt mit Salpetrigäther symmetrisches Chlorbromnitrobenzol.

Jodnitraniline $C_6H_3J(NO_2).NH_2$.

1. Derivat des o-Jodanilins (NH_2:J:NO_2 = 1:2:4). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorjod in eine Lösung von p-Nitranilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 113). — Gelbe lange Nadeln. Schmelzp.: 105,5°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

2. Derivat des m-Jodanilins (NH_2:J:NO_2 = 1:3:6). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Dijodnitrobenzol (Schmelzp.: 168,4°) mit alkoholischem Ammoniak auf 170° (KÖRNER, *J.* 1875, 353). — Große, stahlblaue Blätter. Schmilzt nicht bei 220°. Wird durch Salpetrigäther nicht angegriffen.

3. Derivat des p-Jodanilins (NH_2:NO_2:J = 1:2:4). *Bildung.* Bei gelindem Erhitzen einer Lösung von p-Jodacetanilid in Eisessig mit conc. Salpetersäure (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 109). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Dijodnitraniline $C_6H_2J_2(NO_2).NH_2$. 1. Dijod-m-Nitranilin (NH_2:J:J:NO_2 = 1:2:4:3). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorjod in eine salzsaure Lösung von m-Nitranilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 112). — Lange feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145,5°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Essigäther.

2. Dijod-p-Nitranilin (NH_2:J:NO_2:J = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlorjod in eine Lösung von p-Nitranilin in Chloroform (MICHAEL, NORTON). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen mit blauem Reflex. Schmelzp.: 243—244°. Wenig löslich in kochendem Alkohol.

Anilinderivate entstanden durch Einführung von Alkoholradikalen in die Amidgruppe. Die Einwirkung der Alkyljodüre auf Anilin erfolgt genau wie bei den Basen der Fettreihe. Es entstehen sekundäre (z. B. $C_6H_5.NH(CH_3)$), tertiäre (z. B. $C_6H_5.N(CH_3)_2$) und schließlich Ammoniumbasen (z. B. $C_6H_5N(CH_3)_3J$) von durchaus analogen Eigenschaften, wie die entsprechenden Derivate der Fettreihe. Außerdem entstehen aber Alkylderivate durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Alkoholen auf 280°, ein Verfahren, das ganz allgemein im Großen angewendet wird. Eingehende Untersuchungen von HOFMANN und MARTIUS (*B.* 4, 742) haben nun gezeigt, dass beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280—300° nicht blos Methyl- und Dimethylamin gebildet werden, sondern dass daneben eine Wanderung der Methylgruppen aus der Seitenkette in den Kern eintritt. Es wurden nähmlich außerdem noch Dimethyltoluidin $C_6H_4(CH_3).N(CH_3)_2$, Dimethylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.N(CH_3)_2$, Dimethylcumidin $C_6H_2(CH_3)_3.N(CH_3)_2$ und Dimethylcymidin $C_6H(CH_3)_4.N(CH_3)_2$ gebildet. Ferner wurden eine nicht flüchtige, zweisäurige Base $C_{19}H_{26}N_2$ (*B.* 6, 345) und Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ isolirt. Erhitzt man das Jodür des Trimethylphenyliumjodürs $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230°, so werden zwei Dimethyltoluidine $C_6H_4(CH_3).N(CH_3)_2$, Methylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.NH(CH_3)$ und Dimethylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.N(CH_3)_2$ gebildet. Erhitzt man das Jodür $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 335°, so entsteht hauptsächlich Cumidin $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$ (HOFMANN, *B.* 5, 704). Ganz ebenso geht salzsaures Aethylanilin $C_6H_5.NH(C_2H_5).HCl$ beim Erhitzen auf 300—330° in Amidoäthylbenzol $C_6H_4(C_2H_5).NH_2$ über, und salzsaures Isoamylanilin in Amidoisoamylbenzol $C_6H_4(C_5H_{11}).NH_2$ (HOF-

MANN, *B.* 7, 526). Salzsaures Xylidin $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$ liefert beim Erhitzen m Holzgeist auf 250—300° hauptsächlich Cumidin $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$ (HOFMANN, *B.* 1 1730). — Die sekundären Basen $[C_6H_5.NH(C_2H_5),C_6H_5.NH(C_5H_{11})\ldots]$ geben mit Sal oder Schwefelsäure keine krystallisirten Salze, während primäre Basen $[C_6H_4(C_2H_5).NH$ mit diesen Säuren gut krystallisirte Salze liefern (HOFMANN, *B.* 7, 527). — Die sekundären Basen geben mit Säurechloriden Säurederivate, die tertiären nicht (Unterschi und Trennung der sekundären von den tertiären Basen).

Methylanilin $C_7H_9N = C_6H_5.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus Anilin und Jodmeth (HOFMANN, *A.* 74, 150); beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 28 (POIRRIER, CHAPPAT, *J.* 1866, 903). — *Darstellung.* 100 Thle. Anilin, 120 Thle. Sal säure (spec. Gew. = 1,17) und 38 Thle. Holzgeist werden auf 200° erhitzt. — 40 Thle. sal saures Anilin, 60 Thle. Anilin und 35 Thle. Holzgeist werden 2 Stunden lang auf 20 und dann 10 Stunden lang auf 235—240° erhitzt. Die in Freiheit gesetzten Basen bestehe aus Anilin, Mono- und Dimethylanilin. Man versetzt sie so lange mit verd. H_2SO_4, als noc krystallisirendes Anilinsulfat ausfällt, das man von Zeit zu Zeit abfiltrirt und abpresst. Di flüssigen Basen (sammt der Sulfatlösung) werden mit Kali behandelt und die freien Basen m Chloracetyl übergossen. Man giefst in Wasser und filtrirt das ausgeschiedene Methylacetanili ab. Eine weitere Menge desselben wird durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether ge wonnen. Man zerlegt das Anilid durch Kochen mit starker Salzsäure (HOFMANN, *B.* 7, 523).

Das Maximum an Dimethylanilin erhält man bei Anwendung der theoretischen Menge sal sauren Anilins und Holzgeist. Steigert man die Menge des Holzgeistes, so nimmt die Meng an Dimethylanilin ab und steigt jene des Trimethylphenyliumchlorürs. Die Gegenwart vo Aceton im Holzgeist vermindert die Ausbeute an Dimethylanilin und liefert ein Produkt, das meh oder weniger untauglich zur Fabrikation von Methylanilinviolett ist (KRÄMER, GRODZKY, *B* 13, 1006). — Um Mono- von Dimethylanilin zu trennen, ist es bequemer das Gemenge mi Essigsäureanhydrid zu behandeln und durch Destillation das unangegriffene Dimethylanilin zu entfernen (HOFMANN, *B.* 10, 592). Oder, man versetzt die nicht zu concentrirte salzsaur Lösung der Basen, bei guter Abkühlung, mit Natriumnitrit. Es fällt Nitrosomethylanilin ölig nieder, während salzsaures Diazobenzol (aus Anilin) und salzsaures Nitrosodimethylanilin in Lösung bleiben. Das Nitrosomethylanilin wird mit Aether ausgezogen und durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (Essigsäure und Eisen) wieder in Methylanilin übergeführt (NÖLTING, BYASSON, *B.* 10, 795; FISCHER, *B.* 8, 1641). — Methylanilin ist flüssig. Siedep.: 190—191°. Spec. Gew. = 0,976 bei 15°. Färbt sich nicht mit Chlorkalk (*B.* 7, 526).

$(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. — Methylschwefelsaures Salz $N(C_7H_9).H.CH_3.SO_4$. *Darstellung* Durch Eintragen einer Benzollösung von Methylsulfat in überschüssiges Anilin (CLAESSON LUNDVALL, *B.* 13, 1703). — Lange feine, grüngelbe Nadeln.

p-**Brommethylanilin** $C_7H_8BrN = C_6H_4Br.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus p-Brom nitrosomethylanilin mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1817). — Oel Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 11°. Siedep.: 259—260°. Etwas übe den Siedepunkt erhitzt, ensteht ein rother Farbstoff. Beim Behandeln mit salpetrige Säure wird p-Bromnitrosomethylanilin gebildet.

Nitrosomethylanilin $C_6H_5.N(CH_3).NO$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaure Methylanilin mit Natriumnitrit (HEPP, *B.* 10, 329). — *Darstellung.* 3 Thle. (rohe Methylanilin werden in 4 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 10 Thln. Wasser gelöst u bei 0° mit conc., neutral. Natriumnitritlösung in kleinen Portionen versetzt und nach jedem Zus kräftig geschüttelt. Sobald sich festes, salzsaures Nitrosodimethylanilin auszuscheiden begin schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten Nitro methylanilin, das man durch Destillation mit Wasser reinigt (FISCHER, *A.* 190, 151).

Hellgelbes, aromatisch riechendes Oel. Geht beim Behandeln mit Zinn und Sal säure in Methylanilin über.

p-**Bromnitrosomethylamin** $C_7H_7BrN_2O = C_6H_4Br.N(CH_3)NO$. *Bildung.* Entsteh neben p-Nitrodimethylanilin, beim Versetzen einer Lösung von 10 g p-Bromdimethylanil in 20 g Salzsäure und 60 g H_2O mit Natriumnitrit (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 181 Wird durch Salzsäure, worin es sich nicht löst, vom p-Nitrodimethylamin getrennt, od durch Lösen in Aether. Dann krystallisirt die Nitrobase zuerst aus. — Lange Nade (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°. Giebt die LIEBERMANN'sche Reaktion auf Nitrosokörp Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Brommethylanilin über.

Dimethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Monomethy anilin bei der Einwirkung von CH_3J auf Anilin (HOFMANN) oder beim Erhitzen v salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280° (LAUTH, *Bl.* 7, 448). — *Darstellung.* Sie Methylanilin. — Man destillirt Trimethylphenyliumjodür $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ im Salzsäurestron (MERRILL). — Flüssig. Erstarrt bei 0,5°. Siedep.: 192°; spec. Gew. = 0,9553 (HOFMAN

B. 5, 705). Wird Dimethylanilindampf durch ein rothglühendes Glasrohr geleitet, so entsteht Benzonitril $C_6H_5.CN$, neben NH_3, C_6H_6, CNH und Gasen (H und CH_4?) (NIETZKI, *B.* 10, 474). — Beim Erhitzen von Dimethylanilin im Salzsäurestrome auf 180° tritt Spaltung in Anilin und Chlormethyl ein (LAUTH, *B.* 6, 677). — Oxydationsmittel führen Dimethylanilin in Methylanilinviolett über (s. Rosanilin). Arbeitet man mit verd. Schwefelsäure und Braunstein, so wird daneben Ameisensäurealdehyd gebildet (O. und E. FISCHER, *B.* 11, 2099). — Gleiche Moleküle Brom und Dimethylanilin auf 110—120° erhitzt, geben Methylanilinviolett und daneben Naphtalin $C_{10}H_8$ (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 11, 697). — Dimethylanilin verhält sich vielen Körpern (namentlich haloïdhaltigen) gegenüber wie ein Kohlenwasserstoff. Es tritt leicht in Wechselwirkung und giebt dabei Wasserstoff aus dem Kern aus. $COCl_2$ erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur das Keton $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2CO$ und bei Siedehitze das Keton $[N(CH_3)_2].C_6H_3.[CO.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. – Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ wirkt lebhaft auf Dimethylanilin ein. Kocht man das Reaktionsprodukt mit Wasser, so entstehen Tetramethyldiamidobenzophenon $CO.[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ und Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (MICHLER, MORO, *B.* 12, 1168). — Chloral wirkt nach der Gleichung: $5C_6H_5.N(CH_3)_2 + CCl_3.CHO = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_3.C_2H + H_2O + 3HCl$. Benzotrichlorid wirkt auf Dimethylanilin nach der Gleichung: $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_5.CCl_3 = [N(CH_3)_2C_6H_4]_2.C.(C_6H_5)Cl + 2HCl$.

Salzsaures Dimethylanilin krystallisirt nicht (LAUTH). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich leicht lösliche, vierseitige Tafeln (HOFMANN). — Versetzt man eine alkoholische Lösung von 4 Mol. Dimethylanilin mit einer wässrigen Lösung von 3 Mol. $HgCl_2$, so fällt sofort ein krystallinischer, unschmelzbarer Niederschlag aus: $2(C_6H_5.N(CH_3)_2).HgCl_2.HgO$. Gelöst bleibt das Salz $2[C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl].HgCl_2$ (KLEIN, *B.* 11, 1741).

Ferrocyanwasserstoffsalz $[C_6H_5.N(CH_3)_2]_2.H_4Fe(CN)_6$. *Bildung.* Beim Fällen einer sauren Lösung von Dimethylanilin mit gelbem Blutlaugensalz (FISCHER, *A.* 190, 184). — Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Das entsprechende Methylanilinsalz ist leichter und das Anilinsalz noch leichter löslich in Wasser (Trennung tertiärer Basen von primären und sekundären). — Hält $2H_2O$ (EISENBERG, *A.* 205, 266).

Verbindung mit Trinitrobenzol $C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_3(NO_2)_3$. Lange, dunkelviolette Nadeln. Schmelzp.: 106—108° (HEPP, *Bl.* 30, 5).

(p-?)**Chlordimethylanilin** $C_6H_4Cl.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Dimethylanilin entsteht Mono-, Di- und Trichlordimethylanilin (KRELL, *B.* 5, 878). – Flüssig. Siedep.: 212°. Das salzsaure Salz krystallisirt schwer. — $[C_6H_4Cl.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$. Krystalle.

Dichlordimethylanilin $C_6H_3Cl_2.N(CH_3)_2(N(CH_3)_2:Cl:Cl = 1:2:4)$(?). *Bildung.* Siehe Chlordimethylanilin. Entsteht auch bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Dimethylanilin (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 462). — Flüssig. Siedep.: 234° (KRELL). Die Salze krystallisiren nicht. — $[C_6H_3Cl_2.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Trichlordimethylanilin $C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2(N(CH_3)_2:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:6$[?]). Nadeln. Schmelzp.: 32°. Siedet unzersetzt bei 257°. Die Salze krystallisiren gut. — $C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2.HCl$. – $[C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Bromdimethylanilin $C_6H_4Br.N(CH_3)_2$. 1. m-Bromdimethylanilin. *Bildung.* Aus m-Bromanilin, Jodmethyl und Natronlauge entsteht bei 100° das Jodmethylat $C_6H_4Br.N(CH_3)_3J$, das man im Vacuum destillirt (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1818). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 11°. Siedep.: 259° (cor.). Giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure hellgrüne, bei 148° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (ein Nitrosoderivat?).

2. p-Bromdimethylanilin $C_6H_4Br.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Eisessiglösung von Dimethylanilin (WEBER, *B.* 8, 715; 10, 763); aus p-Bromanilin mit Jodmethyl und Natronlauge im Rohr (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1820). — Blättchen. Schmelzp.: 55°. Siedep.: 247° bei 722 mm (WEBER); 264° (cor.) (WURSTER, BERAN). Zerfällt mit Salzsäure bei 180—200° in Chlormethyl und m-Bromanilin (?) (WEBER). – Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit entstehen p-Nitrodimethylanilin und p-Bromnitrosomethylanilin (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1816). — Beim Erhitzen von Bromdimethylanilin mit Bromwasserstoff auf 180° wird Naphtalin $C_{10}H_8$ gebildet; beim Erhitzen des Bromdimethylanilins für sich auf 180° im Rohr treten ein blauvioletter und ein rother Farbstoff auf (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 11, 700).

$(C_8H_{10}BrN)_2.H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$; — $(C_8H_{10}BrN)_2.H_3Fe(CN)_6 + 2^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825).

Joddimethylanilin $C_6H_4J.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine Lösung von Dimethylanilin in CS_2 (WEBER, *B.* 10, 765); aus Dimethylanilin und Jodcyan (MERZ, WEITH, *B.* 10, 757). — Krystalle. Schmelzp.: 79°. Geht beim Erwärmen über den Schmelzpunkt in einen violetten Farbstoff über. — $[C_6H_4J.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Dimethylanilin und Stickoxyd (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 2136). Leitet man etwa 12 Tage lang NO in eine Lösung von 500 g Dimethylanilin in 510 g absoluten Alkohols, so scheidet sich die Verbindung $C_9H_{12}N_2$ ab. Nach 3—4wöchentlicher Einwirkung bilden sich ein violetter Farbstoff und polymeres Dimethylanilin.

1. Verbindung $C_9H_{12}N_2 = (CH_3)_2.N(C_6H_5):N.CH(?)$. Entsteht vielleicht nach der Gleichung $2(CH_3)_2.N(C_6H_5) + 5NO = C_9H_{12}N_2 + C_6H_5.OH + CO_2 + 5N + 2H_2O$. — Ziegelrothe Nadeln. Schmilzt bei 256° und färbt sich dabei grün, ohne zersetzt zu werden. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Benzol. Löslich in Eisessig mit intensiv grüner Farbe, in HCl mit purpurrother Färbung. Bildet mit Säuren unbeständige Salze, welche mit $PtCl_4$ und $HgCl_2$ leicht zersetzbare carminrothe Niederschläge liefern.

2. Tetramethyldiphenyldiamin $[(CH_3)_2.N(C_6H_5)]_2 = (CH_3)_2.N(C_6H_4):N(C_6H_4)(CH_3)_2$. Perlmutterglänzende, farblose Blättchen. Schmilzt bei 173° zur blauen Flüssigkeit. Bildet mit Säuren lösliche Salze. — $C_{16}H_{22}N_2.4HCl$. Grünblau, krystallinisch. — $C_{16}H_{22}N_2.3HCl.PtCl_4$. Krystallinischer, farbloser Niederschlag. Unlöslich in Wasser; wird von Alkohol reducirt.

3. Violetter Farbstoff $C_{16}H_{22}N_3O_2$ (?) $= (CH_3)_2.N(C_6H_5)O.N(C_6H_5)(CH_3)_2.NO_2$. Entsteht auch bei der Oxydation von Tetramethyldiphenyldiamin mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$. — Grüne Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Bildet mit HJ ein amorphes, in Wasser unlösliches Salz.

p-Nitrosodimethylanilin $p\text{-}C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Amylnitrit auf salzsaures Dimethylanilin (BAEYER, CARO, *B.* 7, 963). — *Darstellung.* 200 Thle. Dimethylanilin werden in 500 Thln. conc. Salzsäure und 1000 Thln. Wasser gelöst und zur Lösung allmählich die theoretische Menge Natriumnitrit gesetzt (WURSTER, *B.* 12, 523. Vrgl. SCHRAUBE, *B.* 8, 620). Der Niederschlag (salzsaures Nitrosodimethylanilin) wird abfiltrirt, mit conc. Salzsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit K_2CO_3 versetzt. Durch Ausschütteln mit Aether gewinnt man das freie Nitrosodimethylanilin (BAEYER, CARO). — 50 g Dimethylanilin werden mit 50 g Salzsäure und 200 Thln. Alkohol vermischt und die auf 0° abgekühlte Lösung mit (1 Mol.) Natriumnitrit versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde giebt man (1 Mol.) auf 0° abgekühlte und mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnte Salpetersäure allmählich hinzu. Das gefällte Nitrat wird abgesogen, erst mit Alkohol und dann mit Aetheralkohol gewaschen (MELDOLA, *Soc.* 39, 37).

Grofse, grüne Blätter. Schmelzp.: 85° (SCHRAUBE). Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Dimethylanilin und p-Nitrosophenol $C_6H_4(NO).OH$. — Zinn und Salzsäure reduciren zu Dimethyl-p-Phenylendiamin. — $KMnO_4$ oxydirt zu Nitrodimethylanilin, mit verd. Salpetersäure entsteht Dinitrodimethylanilin. Alkoholisches Kali erzeugt Tetramethyldiamidoazoxybenzol $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

Salze und Additionsprodukte: SCHRAUBE. — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.HCl$. Kleine schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 77° (B., C.). — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.H_2SO_4$. — $[C_6H_4(NO).N(CH_3)_2].C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Braunrothe, monokline Säulen (aus Holzgeist); — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.C_2H_2O_4$. Honigelbe Krystalle. — $(C_8H_{10}N_2O)_2.H_4FeCy_6 + H_2O$; — $(C_8H_{10}N_2O)_3.H_4FeCy_6 + 2^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825). — $(C_8H_{10}N_2O)_2 + AgNO_3$. Kleine, dunkelblaue Krystalle.

Die Additionsprodukte, gebildet aus zwei Molekülen Nitrosodimethylanilin und Anilin u. s. w., zerfallen leicht in ihre Bestandtheile.

Verbindung mit **Benzol** $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + C_6H_6$. Dunkelgrüne Krystalle (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1824).

Verbindung mit **Anilin** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + C_6H_5.NH_2$. Dunkelstahlblaue, monokline Krystalle.

Verbindung mit **p-Toluidin** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + p\text{-}C_6H_4(CH_3).NH_2$. Sehr grofse, stahlblaue Krystalle (aus Aceton).

Verbindung mit **Phenol** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + C_6H_5.OH$. Feine braune Nadeln (aus siedendem Wasser).

p-Nitrodimethylanilin $p\text{-}C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Man löst Dimethylanilin in 10—12 Thln. Eisessig und trägt allmählich die theoretische Menge rauchender Salpetersäure ein (WEBER, *B.* 10, 761). Aus p-Nitrosodimethylanilin mit $KMnO_4$ (SCHRAUBE, *B.* 8, 620; WURSTER, *B.* 12, 529). — Lange, stahlblau glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) nicht verändert. Geht durch Zinn und Salzsäure in Dimethyl-p-Phenylendiamin über.

Dinitrodimethylanilin $C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)_2$. 1. *Bildung.* Bei der Einwirkung

von rauchender Salpetersäure auf eine Lösung von Dimethylanilin in 6—7 Thln. Eisessig (WEBER, *B.* 10, 763). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77°

2. SCHRAUBE (*B.* 8, 621) erhielt durch Erwärmen von Nitrosodimethylanilin mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, ein Dinitrodimethylanilin, das bei 73,5° schmolz.

3. Ueberläßt man ein Gemenge von 10 Thln. Dimethylanilin, 110 Thln. Wasser und 110 Thln. Salpetersäure 6 Stunden sich selbst, so entsteht wesentlich m-Dinitrodimethylanilin ($N[CH_3]_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4$). Dasselbe schmilzt bei 87° und zerfällt mit Kalilauge glatt in Dimethylamin und m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 114°). Daneben wird eine kleine Menge eines isomeren Dinitrodimethylanilins gebildet, das in Alkohol ganz unlöslich ist und unter Zersetzung bei 240—260° schmilzt (MERTENS, *B.* 10, 995).

Pentanitrodimethylanilin $C_8H_6N_6O_{10} = C_6(NO_2)_5.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diphenyldimethylamidosulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1792), von α- oder β-Naphtyldimethyldiamidophenylsulfon $C_{10}H_7.SO_2.C_6H_4N(CH_3)_2$ in rauchende Salpetersäure (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1790). — Krystalle. Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Trimethylphenyliumhydrat $C_6H_5N.(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Dimethylanilin verbindet sich lebhaft mit Jodmethyl zu $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ (LAUTH, *Bl.* 7, 448). — Die aus dem Jodür durch Silberoxyd abgeschiedene freie Base ist krystallinisch, zerfließlich, stark kaustisch und von sehr bitterem Geschmack. Die Salze krystallisiren sehr gut. — Das Pikrat ist in Wasser sehr wenig löslich.

Das Jodür zerfällt beim Destilliren im Salzsäurestrome glatt in Dimethylanilin und Jodmethyl (MERRIL, *J. pr.* (2) 17, 286). Bei längerem Kochen mit conc. Kalilauge wird es in Dimethylanilin, HJ und Holzgeist gespalten (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 621).

$[C_6H_5.N(CH_3)_3]_2.Cr_2O_7$. Prismen, löslich in etwa 200 Thln. kaltem Wasser (L.).

Bromtrimethylphenyliumjodid $C_6H_4Br.N(CH_3)_3J$. 1. m-Bromtriphenyliumjodid. *Bildung.* Aus m-Bromanilin, Jodmethyl und Natronlauge bei 100° (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1819). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 201°. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Jodmethyl und m-Bromdimethylanilin.

2. p-Bromtrimethylphenyliumjodid. *Bildung.* Aus p-Bromanilin, Jodmethyl und Natronlauge bei 100° (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1820). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 185° (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1819). In Wasser schwerer löslich als die isomere m-Verbindung.

Aethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Anilin mit Bromäthyl (HOFMANN, *A.* 74, 128). — Flüssig. Siedep.: 204°. Spec. Gew. = 0,954 bei 18°. Färbt sich nicht mit Chlorkalk. Die Salze sind äußerst leicht löslich in Wasser. — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht Aethylamin (MATTHIESSEN, *A.* 111, 87). Salpetrige Säure erzeugt Nitrosoäthylanilin, neben wenig salpetersaurem Diazobenzol und Alkohol, resp. Phenol und Salpetrigäther (GRIESS, *B.* 7, 218; vrgl. RICHE, *A.* 111, 91).

$(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange Nadeln, äußerst löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $C_8H_{11}N.HBr$. Tafeln (aus Alkohol). — Aethylschwefelsaures Salz. Die Verbindung $C_8H_{12}N.C_2H_5SO_4 + (C_2H_5)_2SO_4$ krystallisirt in langen Prismen aus, wenn eine Benzollösung von Aethylsulfat mit Aethylanilin stehen bleibt (CLAESSON, LUNDVALL, B. 13, 1704).

p-Chloräthylanilin $p-C_6H_4Cl.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus p-Chloranilin und Bromäthyl (HOFMANN, *A.* 74, 143). — Flüssig.

p-Bromäthylanilin $p-C_6H_4Br.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin und $C_2H_5.Br$ (HOFMANN, *A.* 74, 145).

Nitrosoäthylanilin $C_6H_5.N(C_2H_5).NO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylanilin (GRIESS, *B.* 7, 218). — *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine Lösung von Aethylanilin in verdünnter Salzsäure und destillirt das gefällte Oel mit Wasserdämpfen. — Gelbliches, nach Bittermandelöl riechendes Oel. Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser und darin untersinkend. Geht beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, in Aethylanilin über, wendet man aber Zinkstaub und Essigsäure an, so wird Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.N(C_2H_5)NH_2$ gebildet.

Chlornitroäthylanilin $C_6H_3Cl(NO_2).NH(C_2H_5)$ [$NH(C_2H_5).: NO_2 : Cl = 1 : 2 : 5$]. *Bildung.* Aus α-Chlordinitrobenzol ($Cl:NO_2:NO_2 = 1:3:4$) und Aethylanilin in alkoholischer Lösung (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1156). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Diäthylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Brom-

äthyl (HOFMANN, *A.* 74, 135). — Oel. Siedep.: 213,5°. Spec. Gew. = 0,939 bei 18°. Ve bindet sich mit $COCl_2$ in der Kälte zu Diäthylamidobenzoësäurechlorid $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO$ und zu dem Keton $CO[(C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. Bei Siedehitze entsteht das Diketon $N(C_2H_5)$ $C_6H_3.[CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$.

$C_{10}H_{15}N.HBr$. Zerfällt bei der Destillation in Aethylanilin und C_2H_5Br. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2$ $PtCl_4$. In Wasser und Alkohol viel weniger löslich als das Aethylanilinsalz.

p-Chlordiäthylanilin $p-C_6H_4Cl.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethyl-p-Chloranilin un Bromäthyl (HOFMANN, *A.* 74, 144). — Oel. — $(C_{10}H_{14}ClN.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitrosodiäthylanilin $C_6H_4(NO).N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylanilin, Alkoho Salzsäure und Amylnitrit, wie Nitrosodimethylanilin (KOPP, *B.* 8, 621). — Grofse, grün Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol un Aether. Zerfällt beim Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge in Nitrosophenol un Diäthylamin (Darstellung von Diäthylamin). — $(C_{10}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_{10}H_{14}N_2O)_2.H_2SO_4$ Gelbe Nadeln. — Pikrinsaures Salz. $C_{10}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Triäthylphenyliumhydrat $C_6H_5.N(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Das Jodür entsteht au Diäthylanilin und Jodäthyl bei 100° (HOFMANN, *A.* 79, 11). — Es zerfällt beim Koche mit conc. Kalilauge, viel schwerer als Trimethylphenyliumjodür, in Diäthylanilin, HJ un Weingeist (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 621). Die freie Base zerfällt bei der Destillatio in Diäthylanilin, Aethylen und Wasser.

$[C_6H_5N(C_2H_5)_3.HCl]_2.PtCl_4$ Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Methyläthylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylanili und CH_3J (HOFMANN, *A.* 74, 152). — Die Salze sind äufserst löslich. Das Platindoppel salz ist ein gelbes Oel.

Dimethyläthylphenyliumhydrat $C_6H_5.N(CH_3)_2(C_2H_5)OH$. Saures Ferrocyanü $[C_6H_5.N(CH_3)_2.C_2H_5]_2.H_6Fe_2Cy_{12} + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Fällen der stark schwefel sauren Lösung der Base mit gelbem Blutlaugensalz (FISCHER, *A.* 190, 187).

Aethylpikrazid $C_8H_9N_5O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.N_2H_2(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Versetze einer alkoholischen Lösung von Chlortrinitrobenzol $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit Aethylhydrazi $C_2H_5.NH(NH_2)$ (E. FISCHER, *A.* 199, 299). — Kleine, gelbe, sechsseitige Blättchen (au $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 200° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Seh schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in conc. HCl. Zersetzt sich beim Erwärme mit Kalilauge unter Bildung von Aethylamin. Wird von Oxydationsmitteln (Ag_2O, HgC nicht angegriffen.

Isoamylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.NH(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Anilin und Isoamy bromid bei gewöhnlicher Temperatur (HOFMANN, *A.* 74, 153). — Flüssig. Siedep.: 258 Die Salze der HCl, HBr und Oxalsäure krystallisiren und sind ziemlich unlöslich.

Diisoamylanilin $C_{16}H_{27}N = C_6H_5.N(C_5H_{11})_2$. *Bildung.* Aus Isoamylanilin u Isoamylbromid bei 100° (HOFMANN, *A.* 74, 155). — Oel. Siedep.: 275—280°.

$(C_{16}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Methylisoamylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5.N(CH_3)(C_5H_{11})$. *Bildung.* Entsteht b der trocknen Destillation von Methyläthylisoamylphenyliumhydrat (HOFMANN, *A.* 79, 1 $C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})OH = C_6H_5.N(CH_3)(C_5H_{11}) + C_2H_4 + H_2O$. Beim Erhitz von Dimethylanilin mit Isoamylbromid auf 150—160° (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 62 $2C_6H_5N(CH_3)_2 + C_5H_{11}Br = C_6H_5N(CH_3)(C_5H_{11}) + C_6H_5N(CH_3)_3Br$. Erhitzt man d Gemenge von Dimethylanilin und $C_5H_{11}Br$ auf 200°, so tritt Amylen auf. — Oel; beina unlöslich in Wasser. Siedep.: 257°; spec. Gew.: = 0,906 bei 20° (Cl., R.).

$(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_{19}N.HJ.1^1/_2 BiJ_3$. Dunkelbrau rothe Krystalle (C., R.).

Aethylisoamylanilin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5.N(C_2H_5)(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Isoam anilin und C_2H_5Br bei 100° (HOFMANN, *A.* 74, 156). — Oel. Siedep.: 262°. — $(C_{13}H_{21}N.$ $HCl)_2.PtCl_4$.

Methyläthylisoamylphenyliumhydrat $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11}).OH$. *Bildu* Das Jodür entsteht aus Aethylisoamylanilin und CH_3J bei 100° (HOFMANN, *A.* 79, 1 Die freie Base zerfällt bei der trocknen Destillation in Methylisoamylanilin, C_2H_4 u Wasser. — $(C_{14}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, amorpher Niederschlag.

Cetylanilin $C_{22}H_{39}N = C_6H_5.NH(C_{16}H_{33})$. *Bildung.* Aus Anilin und Jodce (FRIDAU, *A.* 83, 29). — Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 42°. Unlöslich in Wass leicht löslich in Alkohol und Aether. Fällt nicht die Metallsalze. — $(C_{22}H_{39}N.HCl)_2.PtC$

Dicetylanilin $C_{38}H_{71}N = C_6H_5.N(C_{16}H_{33})_2$. *Bildung.* Aus Cetylanilin und J cetyl bei 110° (FRIDAU). — Krystallisirt. — $(C_{38}H_{71}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Allylanilin $C_9H_{11}N = C_6H_5.NH(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Anilin und Jodallyl (SCHI

J. pr. 3, 364). — Gelbes Oel. Siedep.: 208—209°. Spec. Gew. = 0,982 bei 25°. Etwas in Wasser löslich. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylallylanilin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5.N(C_2H_5)(C_3H_5)$. *Bildung.* Bei 2—3tägigem Erhitzen von Allylanilin mit Aethyljodid (SCHIFF). — Dickes gelbes Oel. Siedep.: 220—225°. — Dioxalat $C_{11}H_{15}N.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln.

Diphenylamin $C_{12}H_{11}N = (C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Triphenylrosanilin (Anilinblau) (HOFMANN, *A.* 132, 163), in kleiner Menge auch bei der Destillation von Rosanilin, Leukanilin, Diphenylguanidin. Bei 30—35 stündigem Erhitzen von (1 Mol.) salzsaurem Anilin mit ($1\frac{1}{2}$) Mol.) Anilin auf 210—240° (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1866, 438). Das Gemenge behandelt man mit Salzsäure und mit 20—30 Thln. warmem Wasser, wodurch freies Diphenylamin abgeschieden wird. Man reinigt durch Destillation und Umkrystallisiren aus Ligroïn. Beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzink-Anilin auf 250—260° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1298). — Monokline Blättchen (BODEWIG, *J.* 1879, 442). Schmelzp.: 54° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1511). Siedep.: 310° (DE LAIRE . . .). Spec. Gew. = 1,159 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Fügt man zu der Lösung in conc. Salzsäure tropfenweise Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tief indigoblau. (Charakteristische und empfindliche Reaktion). Dieselbe Färbung tritt ein beim Erhitzen von Diphenylamin mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 auf 180° (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1872, 1071) oder beim Vermischen mit conc. Schwefelsäure, die eine Spur salpetrige Säure enthält (Nachweis und colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure) (KOPP, *B.* 5, 284). Schwache Base. Die Salze verlieren beim Waschen mit Wasser alle Säure. — Verhalten gegen salpetrige Säure in essigsaurer Lösung: MELDOLA, *B.* 11, 351.

$C_{12}H_{11}N.HCl$. Weiße Nadeln (aus Alkohol) (H.).

Tetrachlordiphenylamin $(C_6H_3Cl_2)_2.NH$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Diphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1040). — Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schmelzp.: 133—134°. Giebt beim Erhitzen mit Chlorjod auf 350° Perchlorbenzol (RUOFF). — Natriumamalgam ist ohne Wirkung.

Tetrabromdiphenylamin $(C_6H_3Br_2)_2.NH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Diphenylaminlösung mit Brom (HOFMANN, *A.* 132, 160). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol (GNEHM, *B.* 8, 925).

Hexabromdiphenylamin $(C_6H_2Br_3)_2NH$. *Bildung.* Beim Bromiren von Diphenylamin in eisessigsaurer Lösung (GNEHM, *B.* 8, 926). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 218°. Beinahe unlöslich in Alkohol.

Oktobromdiphenylamin $(C_6HBr_4)_2.NH$. *Bildung.* Diphenylamin wird zunächst in der Kälte mit Brom behandelt und dann mit Brom und etwas Jod auf 240—250° erhitzt (GESSNER, *B.* 9, 1511). — Prismen (aus Chloroform). Schmelzp.: 302—305°. Nicht sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$.

Dekabromdiphenylamin $(C_6Br_5)_2.NH$. *Bildung.* Beim Bromiren von Diphenylamin, zuletzt unter Zusatz von Jod und bei 350° (GESSNER). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt nicht bei 310°. Unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in siedendem Benzol.

Nitrosodiphenylamin $(C_6H_5)_2.N(NO)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylamin (WITT, *B.* 8, 855). — *Darstellung.* In eine gut gekühlte Lösung von 40 Thln. Diphenylamin in 200 Thln. Alkohol und 30 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) werden allmählich 35 Thle. Natriumnitrit (28% N_2O_3 enthaltend) in wässriger Lösung (2 : 3) eingetragen. Durch starke Abkühlung und Zusatz von wenig Wasser wird alles Nitrosoamin gefällt. Man filtrirt es ab, wäscht mit wenig Alkohol und dann mit Wasser und krystallisirt aus Ligroïn (Siedep.: 70—100°) um (FISCHER, *A.* 190, 174).

Blassgelbe, vierseitige Tafeln (aus Benzol-Alkohol). Schmelzp.: 66,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem, sehr leicht in warmem Benzol. Entwickelt mit conc. Schwefelsäure salpetrige Dämpfe. — Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Amidoazobenzol, Diazoamidobenzol und Diphenylamin. Beim Erhitzen mit (4 Thln.) p-Toluidin auf 100° entstehen p-Diazoamidotoluol $C_7H_7N.N.NH(C_7H_7)$ und Diphenylamin.

Beim Erhitzen von 10 g Nitrosodiphenylamin mit 10 g salzsaurem Anilin und 200 g reinem Anilin auf 120—125° entsteht ein rother Körper $C_{36}H_{29}N_5$ den man mit Alkohol fällt. Derselbe krystallisirt aus Anilin in rubinrothen platten Nadeln. Schmelzp.: 236°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit charakteristischer, sehr intensiver, violetter Färbung. Ganz unlöslich in Alkohol. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen von Diphenylamin mit Amidoazobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin auf 120 bis 125° (WITT, *B.* 10, 1311).

Nitrodiphenylamin $C_6H_4(NO_2)(C_6H_5).NH$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Benzoyl-

nitrodiphenylamin $C_6H_4(NO_2).C_6H_5N(C_7H_5O)$ mit alkoholischer Natronlauge (HOFMAN, *A.* 132, 167). — Gelbrothe Nadeln.

Beim Behandeln von Nitrosonitrodiphenylamin mit Anilin oder mit alkoholische Kali entsteht ein offenbar mit obigem identisches Nitrodiphenylamin (WITT, *B.* 1 757). Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in orangegelben Blättchen. Schmelzp.: 13

Dinitrodiphenylamin. a) Unsymmetrisches $C_6H_3(NO_2)_2(C_6H_5).NH$. *Bildun* Aus Bromdinitrobenzol (CLEMM, *B.* 3, 128) oder v-Chlor-m-Dinitrobenzol (Cl : NO_2 : N = 1 : 2 : 6) (WILLGERODT, *B.* 9, 977) und Anilin. Auch aus Trinitrobenzol (aus p-Dinitr benzol bereitet) und Anilin (?) (HEPP, *Bl.* 30,5). — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 156 b 157° (W.).

b) Symmetrisches $[C_6H_4(NO_2)]_2.NH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von rohem Nitros dinitrodiphenylamin mit alkoholischem Kali (oder mit salzsaurem Anilin, Anilin und Alkoho oder besser mit einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und rauchender Salzsäure (NIETZ WITT, *B.* 12, 1400) entstehen zwei Dinitrodiphenylamine (WITT, *B.* 11, 758). Zu ihr Trennung versetzt man ihre kalte, gesättigte Lösung in Anilin mit dem gleichen Volum Alkohol. Es scheidet sich rothes o-Dinitrodiphenylamin aus, während das gelöst bl bende gelbe p-Derivat durch Umkrystallisiren aus Xylol gereinigt wird (N., W.).

o-Dinitrodiphenylamin krystallisirt aus Xylol in zinnoberrothen Warze Schmelzp.; 211,5°. — Das löslichere p-Dinitrodiphenylamin bildet blau schimmernd gelbe Nadeln. Schmelzp.: 214°.

c) Durch Zerlegen von Benzoyldinitrodiphenylamin $[C_6H_4(NO_2)]_2.N.C_7H_5O$ m alkoholischem Kali erhielt HOFMANN (*A.* 132, 167) rothgelbe Nadeln mit metallblaue Reflex.

Trinitrodiphenylamin $C_{12}H_7(NO_2)_3.NH$. a) Phenyltrinitrophenylamin $C_6H_2(NO_2)_3(C_6H_5).NH$. *Bildung.* Aus Chlortrinitrobenzol und Anilin (CLEMM, *B.* 3, 126). Scharlachrothe Prismen. Schmelzp.: 175°. Verbindet sich nicht mit Kohlenwasse stoffen oder Basen (MERTENS, *B.* 11, 845).

b) Dinitrophenyl-m-Nitranilin $C_6H_3(NO_2)_2.(C_6H_4.NO_2).NH$. *Bildung.* A (a-)Brom-m-Dinitrobenzol (Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4) (Schmelzp.: 72°), m-Nitranilin u Alkohol bei 100° (AUSTEN, *B.* 7, 1250); aus Chlordinitrobenzol, m-Nitranilin, Alkoh und MgO bei 200° (WILLGERODT, *B.* 9, 1178). — Kurze gelbe Nadeln (aus Eisessi Schmelzp.: 189° (A.); 194—195° (W.). Schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemli schwer in Eisessig.

c) Dinitrophenyl-p-Nitranilin. *Bildung.* Aus Brom-m-Dinitrobenzol und p-Nitr nilin (AUSTEN, *B.* 7, 1250). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 181°. Sehr leicht löslich kaltem Eisessig.

Tetranitrodiphenylamin $C_{12}H_6(NO_2)_4.NH$. Unsymmetrische. a. Pikry m-Nitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.(C_6H_4.NO_2).NH$. *Bildung.* Aus $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ und m-Ni anilin (AUSTEN). — Kleine orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. U löslich in Aether, sehr schwer löslich in kochendem, absoluten Alkohol.

b. Pikryl-p-Nitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.(C_6H_4.NO_2).NH$. *Bildung.* Durch Kochen v Chlortrinitrobenzol mit p-Nitranilin und absolutem Alkohol (AUSTEN, *B.* 7, 1249). Krystalle. Schmelzp.: 216°.

Symmetrisches (?) $[C_6H_3(NO_2)_2]_2.NH$. *Bildung.* Bei allmählichem Eingiefsen v 3—5 Thln. Salpetersäure in eine erhitzte Lösung von 1 Thl. Nitrosodiphenylamin in Thln. Eisessig (GNEHM, WYSS, *B.* 10, 1319). Man fällt mit Wasser, löst den Niedersch in kochender, verdünnter Natronlauge und krystallisirt aus Eisessig um. — Gelbe Nad oder Prismen. Schmelzp.: 192°. Löst sich in heifser Natronlauge mit scharlachrot Farbe. Giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Tetramidodiphenyla $[C_6H_3(NH_2)_2]NH$ (?).

Hexanitrodiphenylamin $[C_6H_2(NO_2)_3]_2.NH$. a) m-Dipikrylamin. *Bildung.* B Behandeln von Pikryl-m-Nitranilin mit Salpeterschwefelsäure (AUSTEN, *B.* 7, 1249). Kleine gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 261°. Unlöslich in Wasser, Alko Aether, ziemlich löslich in kochendem Eisessig. Wird Wasser der kochenden Eises lösung zugefügt, so entsteht wieder Pikryl-m-Nitranilin.

b) Dipikrylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von Pikryl-p-Nitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.C_6H_4(NO_2).NH$, mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (AUSTEN, *B.* 7, 1250); b Erwärmen von Diphenylamin oder Methyldiphenylamin mit Salpetersäure (GNEHM, *B* 1399). — *Darstellung.* Man löst Diphenylamin in conc. Schwefelsäure und giefst die Lö in rauchende Salpetersäure (MERTENS, *B.* 11, 845). — Hellgelbe Prismen (aus Eises Schmilzt unter Zersetzung bei 238°. Fast unlöslich in Wasser und Aether. Verhält wie eine Säure. Die Salze finden als Farbstoffe Verwerthung (GNEHM, *B.* 9, 1245). $C_{12}H_4(NO_2)_6.NH.NH_3$. Rothbraune Krystalle („Aurantia"). — $Ba.[C_{12}H_4(NO_2)_6.N]_2$. R

Rhomboëder, löslich in Alkohol (AUSTEN, GNEHM). — Dipikrylamin verbindet sich mit 2 Mol. Naphtalin (MERTENS).

Chlornitrodiphenylamin $C_6H_3(NO_2)Cl.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Stehenlassen von m-Chlor-o-Dinitrobenzol (Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4). (Schmelzp.: 38,8°) mit (3 Mol.) Anilin, neben Amidoazobenzol (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 771). Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure wird das Amidoazobenzol entfernt. — Lange rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Bromdinitrodiphenylamin $C_{12}H_7Br(NO_2)_2.NH$. a. Phenylbromdinitrophenylamin $C_6H_2Br(NO_2)_2.C_6H_5NH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Dibrom-β-Dinitrobenzol. (Schmelzp.: 99—100°) mit Anilin (AUSTEN, *B.* 9, 920). — Haarfeine, orangerothe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 120°.

b. Dinitrophenylbromanilin $C_6H_3(NO_2)_2(C_6H_4Br).NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von a-Bromdinitrobenzol (Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4) mit Dibromdiphenylharnstoff $CO.(NH.C_6H_4Br)_2$ auf 160—170° (WILLGERODT, *B.* 11, 602). — Lange gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aether. Unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Bromtrinitrodiphenylamin $C_6H_2Br(NO_2)_2.C_6H_4(NO_2).NH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Bromdinitrophenylanilin (s. oben) in rauchende Salpetersäure (AUSTEN, *B.* 9, 920). — Braungelbe Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp.: 157,5°. Leicht löslich in kochendem Eisessig, schwer in Alkohol.

Dibromtetranitrodiphenylamin $[C_6H_2Br(NO_2)_2]_2.NH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Methyltribromdiphenylamin $(C_6H_3Br_2)(C_6H_4Br).NCH_3$ mit Salpetersäure (GNEHM, *B.* 8, 929). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 235—242°. Schwer löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Ammoniak und Natronlauge.

Tribromdinitrodiphenylamin $C_{12}H_5Br_3(NO_2)_2.NH$. *Bildung.* Beim Eingießen von (2—3 Thln.) Salpetersäure in eine kochende Eisessiglösung von Tetrabromdiphenylamin $(C_6H_3Br_2)_2.NH$ (GNEHM, WYSS, *B.* 10, 1323). — Gelbe Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 209—210°. Löslich in Aether, C_6H_6, $CHCl_3$, kaum in Ligroïn.

Nitrosonitrodiphenylamin $C_{12}H_9(NO_2).N(NO)$. *Bildung.* Ein Gemisch von 20 g Diphenylamin, 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,424), 35 g Amylnitrit, 100 ccm Alkohol wird erwärmt, bis Krystallausscheidung erfolgt. Dann kühlt man rasch ab, filtrirt und krystallisirt den mit wenig kaltem Alkohol gewaschenen Niederschlag aus $CHCl_3$ um (WITT, *B.* 11, 756). — Krystalle. Schmelzp.: 133,5°. Löslich in $CHCl_3$. Giebt mit Brom zwei krystallisirte Derivate (bei 208,5—209° und bei 214,5—215° schmelzend). Geht beim Behandeln mit Anilin oder alkoholischem Kali in Nitrodiphenylamin über.

Nitrosodinitrodiphenylamin $C_{12}H_8(NO_2)_2.N(NO)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Diphenylamin in Eisessig mit Salpetersäure und Amylnitrit (WITT, *B.* 11, 758), in der Kälte (WITT, NIETZKI, *B.* 12, 1400). — Der Körper wurde nicht völlig rein erhalten. Er ist fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Beim Behandeln mit Anilin oder alkoholischem Kali entstehen zwei Dinitrodiphenylamine.

Nitrosochlornitrodiphenylamin $C_6H_3Cl(NO_2).C_6H_5.N(NO)$. *Bildung.* Chlornitrodiphenylamin wird mit Eisessig zum dünnen Brei angerührt, und dann Kaliumnitrit eingetragen, bis alles gelöst ist. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 772). — Gelbe sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 110,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2, Aether, leichter in Benzol.

Amidodiphenylamin s. p-Phenylendiamin.

Diamidodiphenylamin $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ s. p-Phenylendiamin.

Methyldiphenylamin $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2.N(CH_3)$. *Bildung.* Aus Diphenylamin und Jodmethyl oder aus salzsaurem Diphenylamin und Holzgeist (BARDY, *Z.* 1871, 469). — *Darstellung.* 100 Thle. Diphenylamin, 68 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 24 Thle. Holzgeist werden 10—12 Stunden lang auf 200—250° erhitzt. Die in Freiheit gesetzten und abdestillirten Basen werden mit dem doppelten Volumen conc. HCl geschüttelt. Es scheidet sich festes salzsaures Diphenylamin ab, während salzsaures Methyldiphenylamin flüssig ist (GIRARD, *Bl.* 23, 2). — Flüssig. Siedep.: 282° (G.). Giebt mit Salpetersäure eine violette Färbung. — Zerfällt mit rauchender Salzsäure, bei 150° im Rohr, in CH_3Cl und Diphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1043). — Beim Durchleiten von Methyldiphenylamin durch eine glühende Röhre treten Diphenylamin, Carbazol $C_{12}H_9N$, Benzonitril C_6H_5CN, Anilin, Benzol, CH_4, H und N auf (GRÄBE, *A.* 174, 181).

Isomeres Methyldiphenylamin (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylanilin mit salzsaurem Anilin auf 280° (GIRARD, VOGT, *Z.* 1871. 468). — Flüssig. Siedep.: 270° bei 528 mm. — Giebt mit Salpetersäure **keine** violette Färbung (BARDY, *Z.* 1871, 469).

Ein isomeres Methyldiphenylamin $(C_6H_5)_2.N(CH_3)$ ist theoretisch unmöglich. Wahrscheinlich ist der Köper Phenyltoluidin $(C_6H_4.CH_3)C_6H_5.NH$.

Tetrachlormethyldiphenylamin $(C_6H_3Cl_2)_2.N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Methyldiphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1040). — Prismen. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol.

Tribrommethyldiphenylamin $(C_6H_3Br_2).(C_6H_4Br)N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Methyldiphenylamin entstehen Tri- und Tetrabrommethyldiphenylamin und Tetrabromdiphenylamin. Durch kochenden Alkohol wird zunächst Tribrom-, dann Tetrabrommethyldiphenylamin ausgezogen, zurück bleibt Tetrabromdiphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 926). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen mit gewöhnlicher Salpetersäure tritt eine heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung man durch Zusatz von rauchender Salpetersäure Dibromtetranitrodiphenylamin $[C_6H_2Br(NO_2)_2]_2.NH$ erhält.

Tetrabrommethyldiphenylamin $(C_6H_3Br_2)_2.N(CH_3)$. *Bildung.* Siehe das Tribromderivat. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 129°. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol.

Aethyldiphenylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Diphenylamin, Salzsäure und Weingeist bei 200—250° (GIRARD, *Bl.* 23, 3). — Flüssig. Siedep.: 295—297°. Giebt mit Salpetersäure eine violettrothe Färbung.

Isoamyldiphenylamin $C_{17}H_{21}N = (C_6H_5)_2.N(C_5H_{11})$. *Bildung.* Analog dem Methyldiphenylamin (GIRARD). — Siedep.: 330—340°. Giebt mit Salpetersäure eine schieferblaue Färbung.

Triphenylamin $C_{18}H_{15}N = N(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Brombenzol mit Anilinkalium $C_6H_5.NHK$ oder mit Diphenylaminkalium $(C_6H_5)_2.NK$ (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1514). — *Darstellung.* Man löst Kalium in einem erhitzten Gemisch von Anilin und Diphenylamin und lässt allmählich Brombenzol zufließen. Die Flüssigkeit wird vom KBr abgegossen und destillirt. Man fängt das später Uebergehende für sich auf und krystallisirt es aus Weingeist um. — Grofse, monokline (ARZRUNI, *J.* 1877, 481) Krystalle (aus Aether); kleine Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 127°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösung in Eisessig wird durch wenig Salpetersäure grün, durch conc. Schwefelsäure violett und dann blau gefärbt. Verbindet sich nicht mit Säuren, selbst nicht mit Pikrinsäure. Chloracetyl ist ohne Wirkung.

Perchlortriphenylamin $N(C_6Cl_5)_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Triphenylamin, zuletzt mit überschüssigem Chlorjod bei 350° (RUOFF, *B.* 9, 1494). Daneben entsteht Perchlorbenzol C_6Cl_6. Man krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol um, wobei zuerst Perchlortriphenylamin auskrystallisirt. — Kurze, sehr schwere Nadeln. Schmilzt nicht bei 270°.

Triphenylamin aus Zimmtaldehyd $C_{18}H_{15}N = (C_9H_7)_2NH$ (?). Bei der Destillation von Zimmtaldehydammoniumdisulfit $C_9H_8O.NH_4.HSO_3$ mit Kalk erhielt GÖSSMANN (*A.* 100, 57) eine flüssige Base $C_{18}H_{15}N$, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löste. Das salzsaure Salz krystallisirte in Blättchen.

$(C_{18}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kastanienbraune, reguläre Krystalle (aus 80 procentigem Alkohol). — $(C_{18}H_{15}N)_2.PtCl_4$. Entsteht bei Abwesenheit freier Salzsäure.

Die Base verbindet sich mit Jodäthyl bei 100°. Aus dem Jodür $(C_{18}H_{15})N.C_2H_5J$ scheidet Silberoxyd die freie Aethylbase $(C_{18}H_{15})_2N(C_2H_5).OH$ ab. Sie ist ölig, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt.

$(C_{18}H_{15}.N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Dunkelziegelrothe Würfel und Oktaëder (aus Wasser).

Wie oben angeführt, ist das Triphenylamin aus Anilin ein indifferenter Körper. Dem isomeren **basischen** Körper aus Zimmtaldehyd kommt augenscheinlich eine ganz andere Constitution zu. Seine Bildung ergiebt sich aus der Gleichung: $2C_9H_8O$ (Zimmtaldehyd) $+ NH_3 = C_{18}H_{15}N + 2H_2O$.

Methylendiphenyldiamin $C_{13}H_{14}N_2 = CH_2(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Das Jodür entsteht beim Eintropfen von Jodmethylen CH_2J_2 auf im Wasserbade erwärmtes Anilin (LERMONTOW, *B.* 7, 1255). — Die freie Base ist dickflüssig, nicht flüchtig. Die Salze krystallisiren meist nicht. — $CH_2.(N.C_6H_5.H)_2.H_2SO_4$. In Wasser sehr leicht löslich; wird durch Alkohol krystallinisch niedergeschlagen.

Aethylendiphenyldiamin $C_{14}H_{16}N_2 = C_2H_4(N.C_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Aus 1 Vol. Aethylenbromid und 4 Vol. Anilin (HOFMANN, *J.* 1859, 388). — *Darstellung.* Man erhitzt

Mol.) Aethylenbromid mit (4 Mol.) Anilin am Kühler, entfernt durch Waschen mit Wasser bromwasserstoffsaure Anilin und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol von 40—45% um RLEY, *B.* 12, 1794). — Zur Reinigung löst GRETILLAT (*J.* 1873, 698) die Base in kochen- Eisessig und fügt Alkohol hinzu, wodurch $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2$ gefällt wird. — Krystalle. melzp.: 59° (H.); 63° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Verhalten: ETILLAT. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Dinitrosoäthylendiphenyldiamin $C_{14}H_{14}N_4O_2 = C_2H_4(N.C_6H_5.NO)_2$. *Bildung.* n versetzt eine Lösung von (5 g) Aethylendiphenyldiamin in (25 g) Salzsäure und 0 g) Wasser langsam mit (2 Mol.) Natriumnitrit und krystallisirt den erhaltenen derschlag aus Eisessig um (MORLEY, *B.* 12, 1794). — Blättchen. Schmelzp.: 157°. Unlich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether; löslich in heißem Alkohol, Eisessig und nzol. Wird durch Reduktionsmittel (Zinnchlorür, Zinkstaub, Natriumamalgam) in thylendiphenyldiamin übergeführt. — Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion.

Diäthyläthylendiphenyldiamin $C_{18}H_{24}N_2 = C_2H_4.(N.C_6H_5.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus thylendiphenyldiamin und Jodäthyl entsteht das Jodür $C_2H_4.(N.C_6H_5.C_2H_5)_2.2HJ$, das n mit Kali zerlegt (HOFMANN, *J.* 1859, 389). — Krystallinisch. Schmelzp.: 70°. Das dür krystallisirt in Prismen und ist in Wasser schwierig, in Alkohol leichter löslich. $C_2H_4.(N.C_6H_5.C_2H_5)_2.2HCl.PtCl_4$. Nadeln.

Diäthylendiphenyldiamin $C_{16}H_{18}N_2 = (C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenmid und Anilin (HOFMANN, *J.* 1858, 352); aus Aethylendiphenyldiamin, Aethylenmid und Alkohol bei 100° (HOFMANN, *J.* 1859, 388). — *Darstellung.* 1 Vol. $C_2H_4.Br_2$ 2 Vol. Anilin werden 2 Stunden lang auf 100° erwärmt, dann entfernt man durch tillation mit Wasser freies Anilin und $C_2H_4.Br_2$ und zerlegt den Rückstand mit Natron. destillirt nun wieder mit Wasser, um Anilin zu entfernen, und löst den Rückstand in endem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2$. — Nadeln. Schmelzp.: ° (J. 1859, 388); siedet unter Zersetzung bei 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich kaltem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Aethylenbromid, aber mit einem Molekül lmethyl oder Jodäthyl. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl$. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Methyldiäthylendiphenyldiaminjodür $C_{17}H_{21}N_2J = (C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2.CH_3J$. *ldung.* Aus $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2$ und Jodmethyl bei 100° (HOFMANN, *J.* 1858, 353). — ystallisirt. Giebt mit Silberoxyd eine starke alkalische Lösung, aus welcher durch l und $PtCl_4$ ein amorpher, blassgelber Niederschlag $[C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2.CH_3Cl]_2.PtCl_4$ ällt wird.

Diäthylenäthyldiphenyldiaminjodür $C_{18}H_{23}N_2J = (C_2H_4)_2(N.C_6H_4)_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2$ und C_2H_5J bei 100° (HOFMANN). — Gelblichweiße Nadeln. hmelzp.: 100°.

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin $C_{16}H_{16}N_4O_2 = (C_2H_4)_2[N.C_6H_4(NO)]_2$. *Darstellung.* Je 1 g Diäthylendiphenyldiamin wird in 20 g Salzsäure und 700 g Wasser löst und dazu 1 g $NaNO_2$ gegeben. Nach $^1/_2$ Stunde filtrirt man ab, fällt das Filtrat t Ammoniumcarbonat und krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemisch von Aceton d Alkohol um (MORLEY, *B.* 12, 1795). — Kurze, schwarze Nadeln. Wird durch siedende, ssrige Natronlauge nicht verändert. Zinn und Salzsäure führen den Körper in Dihylendiphenylentetramin $(C_2H_4)_2(N.C_6H_4.NH_2)_2$ über (s. Phenylendiamin). Giebt ht die LIEBERMANN'sche Reaktion auf Nitrosokörper.

Acetylentriphenyltriamin $C_{20}H_{19}N_3 = C_2H_2.(N.C_6H_5)_3.H_2$. *Bildung.* Zu einer gekühlten Lösung von (1 Mol.) Acetylentetrabromid $C_2H_2.Br_4$ in (2 Mol.) Anilin lässt n allmählich (4 Mol.) alkoholische Kalilösung eintropfen, destillirt nach beendeter aktion den Alkohol ab, behandelt den Rückstand mit Wasser und saugt das Unlösliche . Der feste Rückstand wird 6—7 mal aus Alkohol umkrystallisirt (SABANEJEW, *A.* 5, 125; *Ж.* 6, 148). — Nadeln. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich kaltem Alkohol. Die salzsaure Lösung giebt mit $HgCl_2$ und $PtCl_4$ amorphe, in Wasser lösliche Niederschläge. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_4.3HgCl_2$. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Alkoholderivate des Anilins.

Anilid des Perchlormethylmercaptans $C_7H_6Cl_3NS = CCl_3.S.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* m Eintragen von (2 Mol.) Anilin in eine ätherische Lösung von Perchlormethylmercaptan l_3.SCl (RATHKE, *A.* 167, 211). — Stark und unangenehm riechendes Oel. Sehr unbeständig. m Behandeln mit Anilin entstehen Thioanilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$, Triphenylguanidin, Dinylthioharnstoff. — Fügt man alkoholisches Kali zu einer ätherischen Lösung des lids, so wird der Körper $CHCl_2.S.OC_2H_5$ gebildet. Derselbe krystallisirt aus siedendem ohol, worin er nicht ganz leicht löslich ist, in kleinen Nadeln. Er löst sich sehr leicht ether.

Oxäthenanilin (Aethoxylanilin) $C_8H_{11}NO = CH_2(OH).CH_2.NC_6H_5.H$. *Bildung*. Gleiche Moleküle Anilin und Aethylenoxyd werden einige Stunden lang auf 50° erwärmt (DEMOLE, *A.* 173, 127). $C_6H_5.NH_2 + C_2H_4.O = C_8H_{11}NO$. — Beim Erhitzen von Aethoxyl-p-Amidobenzoësäure auf 210—260° (LADENBURG, *B.* 6, 131). $(C_2H_5O).NH.C_6H_4.CO_2H = (C_2H_5O).N(C_6H_5)H + CO_2$. — Flüssig, färbt sich am Licht und an der Luft gelb bis braun. Siedep.: 280°; spec. Gew. = 1,110 bei 0°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Färbt sich mit Chlorkalklösung grün. Die Salze krystallisiren schwer. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraune Krystalle. Löslich in kaltem absolutem Alkohol. Wird durch kaltes Wasser zersetzt.

Dianilinhydrin $C_{15}H_{18}N_2O = CH_2(N.C_6H_5H).CH(OH).CH_2.(N.C_6H_5.H)$. *Bildung*. Bei 16—20stündigem Erhitzen auf 120—130° von (1 Mol.) Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und (4 Mol.) Anilin (CLAUS, *B.* 8, 243). — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Abgabe von Anilin.

$(C_{15}H_{18}N_2O.2HCl).PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle.

Erhitzt man Anilin und Dichlorhydrin auf 200°, so entsteht die Base $C_{15}H_{18}N_2$, neben anderen Produkten (SCHIFF, *A.* 177, 227).

Säurederivate des Anilins (Anilide).

Die Anilide entsprechen den Säureamiden, es sind phenylirte Säureamide:


$C_2H_3O.NH_2$
Acetamid


$C_2H_3O.NH(C_6H_5)$
Phenylacetamid (Acetanilid).

Wie die Säureamide, so entstehen auch die Anilide bei der Einwirkung von Anilin auf zusammengesetzte Aether der Säuren, auf Säurechloride, auf Säureanhydride und beim Erhitzen von Anilinsalzen. Von allgemeinster Anwendbarkeit ist die Darstellung vermittelst Säurechloride und Anilin. Sind durch Substitution mehrere Atome Wasserstoff im Anilin durch Cl, Br, J und besonders NO_2 die basischen Eigenschaften des Anilins geschwächt oder ganz aufgehoben, so gelingt es nicht mehr, durch Kochen mit kräftigen Säuren (z. B. Essigsäure) ein Anilid darzustellen. Selbst Essigsäureanhydrid ist dann zuweilen ohne Wirkung. Fast stets gelingt es aber dann, ein Anilid durch Erhitzen mit dem Säurechlorid im Rohr zu erhalten.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Anilin wird für gewöhnlich nur die Hälfte des Anilins in Anilid übergeführt, da sich daneben salzsaures Salz bildet. $C_2H_3O.Cl + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.NH(C_2H_3O) + C_6H_5.NH_2.HCl$. Das salzsaure Anilin ist fest. Es scheidet sich aus, schliefst freies Anilin ein und hemmt die Wirkung des Chlorids. Man erhält eine steinharte Masse, die nur zum Theil aus dem Anilid besteht. Es ist daher weit vortheilhafter, das (freie oder substituirte) Anilin in (1 Mol.) Säure zu lösen und dann (1 Mol.) Säurechlorid zuzugeben. Für die Darstellung von Acetylderivaten ist dies Verfahren ganz besonders geeignet. Nach dem Zusatz von Chloracetyl erhitzt man die Mischung, so lange noch HCl entweicht, und gieſst das flüssige Gemenge in Wasser. Das gefällte Anilid wird aus 50procentiger Essigsäure, Benzol u. s. w. umkrystallisirt.

Die Anilide werden durch anhaltendes Kochen mit Kali- oder Natronlauge in ihre Componenten — Anilin und Säure — zerlegt. Bei stark substituirten Anilinen empfiehlt es sich aber, das Anilid mit alkoholischem Ammoniak oder mit Salzsäure im Rohr zu erhitzen. Auch alkoholisches Kali (in theoretischer Menge angewandt) wirkt zuweilen glatter als wässriges Kali. Am bequemsten ist es aber, das Anilid mit conc. Schwefelsäure auf 100° zu erwärmen. Fast alle Anilide werden hierdurch leicht zerlegt. Man giebt Wasser zu, übersättigt mit Alkali und zieht das (substituirte) Anilin durch Aether, $CHCl_3$ u. s. w. aus oder destillirt mit Wasser.

Die Anilide sind fest, krystallisiren gut und lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser. Wegen ihrer Indifferenz und Beständigkeit sind sie ganz besonders geeignet zur Darstellung von Substitutionsprodukten des Anilins. Man wendet zu diesem Zweck ganz allgemein das Acetanilid an. — Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Anilide der geschwefelten Säuren (s. Thiacetanilid).

Anilide unorganischer Säuren. **Borsäureanilid** $B_2O_3.C_6H_5.NH_2$. *Bildung*. Monoäthylborat $C_2H_5.BO_2$ verbindet sich direkt mit trocknem Anilin. $3C_2H_5.BO_2 + C_6H_7N = B_2O_3.C_6H_7N + (C_2H_5)_3BO_3$ (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 209). Arbeitet man in verdünnten, ätherischen Lösungen, so scheidet sich das Anilid pulvrig ab. Es zersetzt sich mit Wasser sogleich in Anilin und Borsäure. Boranilid ist sehr leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung, auf 120° erhitzt, hält freies Anilin und Triäthylborat. Aus der alkoholischen Lösung von Boranilid wird durch Oxalsäure, nach einiger Zeit, oxalsaures Anilin gefällt.

Anilid der phosphorigen Säure $PCl_3.3C_6H_7N = N_3(C_6H_5.H)_3P.3HCl$. *Bildung*. PCl_3 und Anilin verbinden sich sehr heftig zu einer krystallinischen Masse, die sich sehr

icht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Auf Zusatz von $ZnCl_2$, $PtCl_4$ u. s. w. ntstehen Doppelsalze, die in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind. ie freie Base $N_3(C_6H_5.H)_3P$ konnte nicht erhalten werden. Auf Zusatz von Kali zum alzsauren Salz tritt freies Anilin auf (TAIT, *Z.* 1865, 648). — $(C_{18}H_{21}N_3Cl_3P)_2.3ZnCl_2$. — $_{18}H_{21}Cl_3N_3P)_2.3PtCl_4$.

Anilid der o-Phosphorsäure $PO.(N.C_6H_5.H)_3$. *Bildung.* Aus $POCl_3$ und Anilin nd Ausziehen des gebildeten Salmiaks mit Wasser (SCHIFF, *A.* 101, 302). — Fest; sehr icht zersetzbar.

Thiophosphorsäureanilid $PS(N.C_6H_5.H)_3$. *Bildung.* Aus $PSCl_3$ und Anilin CHEVRIER, *Z.* 1868, 539). — Gelb, amorph. Schmelzp.: 78°. Unlöslich in Wasser, icht löslich in warmem Alkohol. Wird durch kochendes Wasser nicht verändert.

Arsensäureanilid $AsO(OH)_2.NC_6H_5.H$. *Bildung.* Man erwärmt arsensaures Anilin, ehandelt das Produkt mit Sodalösung und fällt die concentrirte Lösung mit Salpeteriure (BÉCHAMP, *J.* 1863, 414). — Krystalle. Löst sich unzersetzt in kohlensauren lkalien. Verhält sich wie eine einbasische Säure. — $Na.C_6H_7AsNO_3$. Prismen.

Anilide einbasischer, organischer Säuren.

Formanilid $C_7H_7NO = CHO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim raschen Destilliren gleicher oleküle Anilin und Oxalsäure (GERHARDT, *A.* 60, 310; HOFMANN, *A.* 142, 121). $C_2H_2O_4$ $\cdot C_6H_5.NH_2 = CHO.NH.C_6H_5 + CO_2 + H_2O$. Daneben treten CO, Anilin, Diphenylharnoff, HCN, Diphenylamin und Benzonitril auf (HOFMANN). — Beim Digeriren von meisensäureester mit Anilin (HOFMANN, *J.* 1865, 410). — Lange, abgeplattete, vierseitige rismen (bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung). Schmelzp.: 46°. Ziemlich slich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt mit verdünnten Säuren in Anilin d Ameisensäure. Beim Kochen mit conc. Salzsäure geht ein Theil in Benzonitril über. $HO.NHC_6H_5 = C_6H_5.CN + H_2O$. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt CO und p-Anilinlfonsäure $C_6H_4(NH_2).SO_3H$. — Concentrirte Natronlauge scheidet eine krystallisirte erbindung $CHO.NC_6H_5.Na$ ab.

Thioformanilid $CHS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Isocyanphenyl $C_6H_5.NC$ verbindet sich ngsam mit trocknem Schwefelwasserstoff zu $CHS.NH.C_6H_5$ (HOFMANN, *B.* 10, 1095). — an leitet bei 140—150° H_2S über Methenyldiphenylamidin. $N(C_6H_5).CH.NH(C_6H_5) + {}_2S = CHS.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 35). — Aus Formanilid und chwefelphosphor (HOFMANN). — *Darstellung.* Man reibt 5 Thle. Formanilid mit 3 Thln. chwefelphosphor zusammen und erwärmt 5—10 Min. lang auf dem Wasserbade. Das Produkt ird mit verdünnter Natronlauge zerrieben und die Lösung mit HCl gefällt (HOFMANN, *B.* 11, 338). Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 137,5°, dabei zum Theil in H_2S und socyanphenyl zerfallend. Eine ähnliche Spaltung erfolgt schon, in geringer Menge, eim Kochen mit Wasser; sie ist eine totale beim Behandeln mit heifser Kalilauge, obei Anilin, H_2S und Ameisensäure auftreten. In kalter Kalilauge ist Thioformanilid nzersetzt löslich und wird daraus durch Säuren gefällt. Es löst sich leicht in Aether nd schmeckt intensiv bitter.

Nitrosoformanilid $CHO.N.C_6H_5.(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger äure in eine gut gekühlte Lösung von Formanilid in Eisessig. Man fällt die Lösung it Wasser (FISCHER, *B.* 10, 959). — Gelblich weifse Nadeln. Schmelzp.: 39°. Sehr rsetzlich. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

Cyanameisensäureanilid $(CN.CO.NH.C_6H_5)_x$. *Bildung.* Cyanameisensäureester nd Anilin setzen sich in Blausäure und Carbanilidsäureester um. Der polymere Parayanameisensäureester wirkt aber, in alkoholischer Lösung, leicht auf Anilin ein und efert das polymere Cyanameisensäureanilid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 219). — Feine, tronengelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in eifsem. Nicht unzersetzt sublimirbar. Beim Kochen mit Mineralsäuren oder Alkalien itt Oxalsäure auf.

Formo-p-Bromanilid $CHO.NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Beim Bromiren von Formailid; aus p-Bromanilin und Ameisensäureäthylester bei 100° (DENNSTEDT, *B.* 13, 234). — ange Nadeln. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung resultiren grosse, ombische Krystalle. Schmelzp.: 119°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer heifsem; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Thioformo-p-Bromanilid $CHS.NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Aus Formo-p-Bromilid und Schwefelphosphor (DENNSTEDT). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt i 189—190° unter Entwickelung von H_2S. — Leicht löslich in heifsem Alkohol und ther.

Formodiphenylamin $C_{13}H_{11}NO = CHO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von phenylamin mit Oxalsäure oder aus Ameisensäure und Diphenylamin (WILLM, GIRARD, *B.*

8, 1195). — Grofse, orthorhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74°. Siedet im Vacuum bei 210—220°.

Acetanilid $C_8H_9NO = C_2H_3O.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Anilin und Chloracetyl (GERHARDT, *A.* 87, 164); bei anhaltendem Kochen von Anilin mit Eisessig (WILLIAMS, *A.* 131, 288). — *Darstellung.* Man kocht Anilin 1—2 Tage lang mit Eisessig und destillirt das gebildete Acetanilid ab. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Benzol.

Blätter (aus Wasser), rhombische Tafeln (BÜCKING, *J.* 1877, 679). Schmelzp.: 112° (G.). Siedet unzersetzt bei 295° (bei 755 mm) (WILLIAMS). Löslich in 189 Thln. Wasser von 6° (STÄDELER, ARENDT, *J.* 1864, 425). Spec. Gew. = 1,2105 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. — Acetanilid, durch ein hellrothglühendes Rohr geleitet, zerfällt in Diphenylharnstoff, Anilin, C_6H_6, CNH (NIETZKI, *B.* 10, 476). — Beim Erwärmen mit Chlorschwefel entstehen Dithioacetanilid $S_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ und Trithioacetanilid $S_3(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ (s. Phenyldisulfid). — Beim Kochen mit Schwefel werden CO_2, H_2S, das Anhydrid des Oxalylamidothiophenols $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C\langle{N \atop S}\rangle C_6H_4$ und wenig Aethenylamidothiophenol gebildet (HOFMANN, *B.* 13, 1226).

Natriumacetanilid $C_2H_3O.NC_6H_5Na$ entsteht beim Eintragen von Natrium in eine heifse Xylollösung von Acetanilid (BUNGE, *A. Spl.*, 7, 122). — Krystallinisches Pulver.

$(C_2H_3O.NC_6H_5)_2.Hg$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Acetanilid mit HgO (PFAFF, OPPENHEIM, *B.* 7, 624). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 215°.

Acetanilid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 86). Mengt man gleiche Moleküle Acetanilid und PCl_5, so erfolgt eine Reaction nach der Gleichung: $CH_3.CO.NH(C_6H_5) + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH(C_6H_5) + POCl_3$. Das flüssige Produkt erstarrt beim Abkühlen durch Abscheidung des Körpers $CH_3.CCl_2.NH(C_6H_5)$, der sich aber schon an feuchter Luft sofort zersetzt. Er verliert bei gewöhnlicher Temperatur HCl und geht in Acetanilidchlorid $CH_3.CCl:NC_6H_5$ über. Dieses zerfällt mit Wasser heftig in HCl und Acetanilid; mit Anilin liefert es Aethenyldiphenylamidin. $CH_3.CCl:NC_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + HCl$. — Acetanilidchlorid verliert bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure. Es schmilzt unterhalb 50° und geht, nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in das salzsaure Salz der Base $C_{16}H_{15}ClN_2$ über. $2CH_3.CCl.NC_6H_5 = C_{16}H_{15}ClN_2.HCl$.

Die freie Base $C_{16}H_{15}ClN_2 = {CH_3.C:NC_6H_5 \atop CH_2.CCl:NC_6H_5}$ wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch NH_3 gefällt. Sie krystallisirt aus Ligroïn in Prismen. Schmelzp.: 116—117°. Zersetzt sich oberhalb 125°. Die Salze krystallisiren schwer oder gar nicht.

$(C_{16}H_{15}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse rothe Krystalle (aus alkoholischer Salzsäure).

Die Base zerfällt beim Kochen mit Alkohol in HCl und Acetanilid. $C_{16}H_{15}ClN_2 + 2H_2O = 2C_2H_3O.NHC_6H_5 + HCl$. — Beim Erhitzen mit (2 Mol.) Anilin entsteht Aethenyldiphenylamidin. $C_{16}H_{15}ClN_2 + 2C_6H_5NH_2 = 2C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. — Erhitzt man die Base $C_{16}H_{15}ClN_2$ auf 150—160°, so geht sie in das salzsaure Salz einer chlorfreien Base $C_{16}H_{14}N_2$ über. $C_{16}H_{15}ClN_2 = C_{16}H_{14}N_2.HCl$.

Die Base $C_{16}H_{14}N_2$ ist amorph und geht durch Wasser leicht in Aethenyldiphenylamidin über. $C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O = C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ C_{14}H_{14}N_2$. Das Platindoppelsalz ist amorph und in kochendem Wasser und Weingeist sehr schwer löslich.

Nitrosoacetanilid $C_2H_3O.NC_6H_5(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Acetanilid (FISCHER, *B.* 9, 463). — Sehr unbeständig. Lässt sich nicht umkrystallisiren. Schmilzt bei 40—41° und ist bei 46° völlig zersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig und daraus durch Wasser fällbar. Leicht löslich in Aether; bei raschem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt das Nitrosoacetanilid in Nadeln zurück. — Mit Alkohol und Zinkstaub oder Eisessig und Zinkstaub wird Acetanilid regenerirt.

Diacetanilid $C_{10}H_{11}NO_2 = (C_2H_3O)_2.NC_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl $C_6H_5.NCS$ und Essigsäure bei 130—140° (HOFMANN, *B.* 3, 770). $C_6H_5.NCS + 2C_2H_4O_2 = (C_2H_3O)_2N.C_6H_5 + CO_2 + H_2S$. — Krystalle. Schmelzp.: 111°. Zerfällt mit Alkalien in Anilin und Essigsäure.

Chloressiganilid $C_2H_2ClO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Anilin und Chloracetylchlorid $C_2H_2ClO.Cl$ (TOMMASI, *Bl.* 19, 400); aus Chloressigsäure, Anilin und P_2O_5 (CECH, *B.* 10, 1376). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134,5° (MEYER, *B.* 8, 1152). Sublimirbar. Leicht löslich in Aether und Essigsäure. — Verbindet sich nicht mit HgO. — Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das Salz $C_{16}H_{12}Cl_2N_2.HCl$; dasselbe liefert ein Platindoppelsalz $(C_{16}H_{12}Cl_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 13, 518). — Erhitzt man es mit mäfsig concentrirtem, alkoholischem Ammoniak im Rohr, auf 100°, so entsteht

Diglykolamidsäureanilid $C_{16}H_{17}N_3O_2 = \begin{matrix} CH_2 - CO.NHC_6H_5 \\ NH \\ CH_2 - CO.NHC_6H_5 \end{matrix}$ (MEYER). Dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die bei 140,5° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Sein in Nadeln krystallisirendes salpetersaures Salz schmilzt bei etwa 172°.

Nach TOMMASI (*Bl.* 22, 3) soll bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloressiganilid bei 40—50° ein amorpher Körper $C_8H_{11}NO_3$ entstehen, der bei 65° weich wird und bei 115° geschmolzen ist. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig. T. betrachtet ihn als Glykolsäureanilid $CH_2(OH).CO.NH(C_6H_5) + H_2O$. Das Wasser entweicht aber nicht bei 100°. Chloracetyl ist ohne Wirkung auf den Körper.

Dichloressiganilid $CHCl_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidcyanat $C_2HCl_3O.CNH.CNOH$ (CECH, *B.* 9, 337); aus Chloral und Anilin, bei Gegenwart von KCy (CECH, *B.* 9, 1022); aus Chloralcyanacetyl $C_2HCl_3O.C_2H_3O.CN$ und Anilin (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1063); aus Dichloressigsäure, Anilin und P_2O_5 (CECH, *B.* 10, 1265); beim Erwärmen von Dichloracetamid $C_2HCl_2O.NH_2$ mit Anilin (CECH, *B.* 10, 1266). — Krystallschuppen (aus Wasser); monokline Tafeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Aether, CS_2, Alkohol. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Säuren gefällt.

Trichloressiganilid $C_2Cl_3O.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Anilin und $C_2Cl_3O.Cl$, in ätherischer Lösung (JUDSON, *B.* 3, 783). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°; 94° (TOMMASI, MELDOLA, *Bl.* 21, 399). Unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2. — Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, KAMENSKI, *B.* 13, 517.

Acetylderivate der Chloraniline $C_8H_8ClNO = C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$.

1. o-Chloracetanilid. Lange, breite Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 87—88°. In Benzol (C_6H_6) leichter löslich als p-Chloracetanilid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 100).

2. m-Chloracetanilid. Nadeln (aus 50procentiger Essigsäure). Schmelzp.: 72,5°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2, C_6H_6, sehr schwer in Ligroïn (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 104).

3. p-Chloracetanilid. Dicke Nadeln (aus wässriger Essigsäure). Schmelzp.: 172,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98).

Acetylderivate der Dichloraniline $C_8H_7Cl_2NO = C_6H_3Cl_2.NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 215).

1. (a-)o-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1:3:4$). Kleine Nadeln. Schmelzp.: 120,5°. Ziemlich löslich in 50-procentiger Essigsäure.

2. (v-)o-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1:2:3$). Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Essigsäure (von 50%), leichter in Alkohol.

3. (a-)m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1:2:4$). *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Acetanilid in 4 Thln. Essigsäure (von 90%) und leitet Chlor ein, unter Abkühlung, bis eine Gewichtszunahme von 1,05 Thln. erfolgt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 95; WITT, *B.* 7, 1602). — Grofse Rhomboëder. Schmelzp.: 143°.

Verbindung mit unterchloriger Säure $C_6H_3Cl_2.NH(C_2H_3O) + HClO$. *Bildung.* Beim Eintragen von Chlorkalklösung in eine essigsaure Lösung von Acetanilid (WITT, *B.* 8, 1226). — Oel. Spec. Gew. = 1,3893 bei 20°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert beim Behandeln mit Alkohol Alkalien, sogar Aether, unterchlorige Säure und hinterlässt Dichloracetanilid.

4. (s-)m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1:3:5$). Schmelzp.: 186—187°.

5. (v-)m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1:2:6$). Nadeln. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure (von 50%).

6. p-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1:2:5$), Kleine Nadeln (aus 50procentiger Essigsäure). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in 50procentiger Essigsäure und noch schwerer in kaltem Benzol.

Acetylderivate der Trichloraniline $C_8H_6Cl_3NO = C_6H_2Cl_3.NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 232).

(s-)Trichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1:2:4:6$). Nadeln. Schmelzp.: 204°. Sehr wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol und Essigsäure (von 50%).

(a-)Trichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1:2:4:5$). Nadeln. Schmelzp.: 184—185°. Schwer löslich in Benzol und noch viel schwerer in Essigsäure (von 50%).

(v-)Trichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1:2:3:4$). Nadeln. Schmelzp.: 120—122°. Sehr leicht löslich in Alkohol und C_6H_6.

Tetrachloracetanilid $C_8H_5Cl_4NO = C_6HCl_4.NH(C_2H_3O)$.($NH_2 : Cl : Cl : Cl : Cl = 1$:

2:3:4:6). Nadeln. Schmelzp.: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigsäure (von 50%). Wird nicht zerlegt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 237).

Acetbromanilid $C_8H_8BrNO = C_6H_4Br.NH(C_2H_3O)$. 1. Acet-o-Bromanilid. Lange Nadeln. Schmelzp.: 99°. In Alkohol löslicher als die p-Verbindung (KÖRNER).

2. Acet-p-Bromanilid. *Darstellung.* Man trägt die theoretische Menge Brom in eine Eisessiglösung von Acetanilid ein (REMMERS, *B.* 7, 346) und reinigt durch Umkrystalliren aus Alkohol (GÜRCKE, *B.* 8, 1114). — Monokline Prismen (MÜGGE, *J.* 1879, 415). Schmelzp.: 165,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 342). Mäßig löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat des (a-)m-Dibromanilins $C_8H_7Br_2NO = C_6H_3Br_2.NH(C_2H_3O)$. ($NH_2$: Br : Br = 1 : 2 : 4). Lange Nadeln oder kleine Rhomboëder. Monokline Krystalle (MÜGGE, *J.* 1879, 415). Schmelzp.: 146° (REMMERS, *B.* 7, 348).

Acetylderivat des (s-)Tribromanilins $C_8H_6Br_3NO = C_6H_2Br_3.NH(C_2H_3O)$. ($NH_2$: Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus (s-)Tribromanilin und Chloracetyl (REMMERS, *B.* 7, 349). — Lange Nadeln oder Rhomboëder. Schmelzp.: 232°.

Diacettribromanilid $C_{10}H_8Br_3NO_2 = C_6H_2Br_3.N(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus (s-)Tribromanilin und Essigsäureanhydrid (REMMERS, *B.* 7, 350). — Lange Nadeln oder Rhomboëder. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acet-p-Jodanilid $C_8H_8JNO = p\text{-}C_6H_4J.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Acetanilid mit 1 Mol. Chlorjod (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 108). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 181,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Eisessig.

Acetnitranilide $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O)$. 1. Acet-o-Nitranilid. *Bildung.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Lösen von Acetanilid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (s. Nitranilin). — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 78° (GRETHEN, *B.* 9, 775). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$.

2. Acet-m-Nitranilid. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 141—143° (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 183).

3. Acet-p-Nitranilid. Rhombische Prismen (ARZRUNI, *J.* 1877, 684). Schmelzp.: 207° (RUDNEW, *Z.* 1871, 202).

Acetdinitranilide $C_8H_7N_3O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. 1. (a-)m-Dinitracetanilid (NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Darstellung.* Durch Eintragen von 10 Thln. Acetanilid in ein abgekühltes Gemisch von 40 Thln. Vitriolöl und 50 Thln. rauchender Salpetersäure (RUDNEW, *Z.* 1871, 202). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol.

2. (v-)m-Dinitracetanilid (NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6). Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 197° (SALKOWSKY, *B.* 10, 1695).

Trichloressigdinitranilid $C_8H_4Cl_3N_3O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_2Cl_3O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichloressiganilid mit conc., kochender Salpetersäure (TOMMASI, MELDOLA, *Bl.* 21, 399). — Feine gelbe Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 118°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Alkohol, Aether, Natronlauge.

Acetylderivate der Chlornitraniline $C_8H_7ClN_2O_3 = C_6H_3Cl(NO_2).NH(C_2H_3O)$. (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98).

1. m-Nitro-o-Chloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5). Nadeln. Schmelzp.: 153—154°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

2. p-Nitro-o-Chloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4). Nadeln. Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Alkohol.

3. o-Nitro-m-Chloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6). Nadeln. Schmelzp.: 115°. In Alkohol ziemlich schwer löslich.

4. p-Nitro-m-Chloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4). Kleine hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 141—142°. Schwer löslich in Benzol.

Acetylderivate der Dichlornitraniline $C_8H_6Cl_2N_2O_3 = C_6H_2Cl_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 222).

1. (s-)Nitro-o-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6). Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 123—124°.

2. (v-)Nitro-o-Dichloranilin NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4). Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol.

3. o-Nitro-(s-)m-Dichloranilin (NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 5). Blättchen. Schmelzp.: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigsäure (von 50%).

4. p-Nitro-(s-)m-Dichloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 3 : 4 : 5). Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol.

o-Nitro-(a-)m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim :agen von (a-)m-Dichloracetanilid in Salpetersäure (spec. Gew.: = 1,51) (WITT, *B.* 7, ı. — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 188°.

p-Nitro-(v-)m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$). Sehr große eln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (WITT, *B.* 8, 144).

(s-)Nitro-p-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 5$). Gelbe Nadeln. nelzp.: 145—146°. Schwer löslich in Essigsäure (von 50%).

(v-)Nitro-p-Dichloranilin($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5 : 6$). Schmelzp.: 204—205°.

Acetdichlordinitranilid $C_8H_5Cl_2N_3O_5 = C_6HCl_2(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. ($NH_2 : NO_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$) (?). *Bildung.* Beim Eintragen von (a-)o-Acetdichloranilid (Schmelzp.: 5°) in Salpetersäure (spec. Gew.: = 1,52), neben zwei isomeren Acetdichlornitraniliden ILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 227). — Schmelzp.: 245—246°. Schwer löslich in Essigre (von 50%), leichter in Alkohol.

Acettrichlornitranilid $C_8H_5Cl_3N_2O_3 = C_6HCl_3(NO_2).NH(C_2H_3O)(NH_2 : NO_2 : Cl : Cl : Cl$:6(?):2:4:5). *Bildung.* Beim Nitriren von a-Trichloracetanilid (BEILSTEIN, KURBATOW, 96, 235). — Nadeln. Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in Essigsäure (von 50%), leichter :ochendem Benzol.

Acet-p-Brom-o-Nitranilid $C_8H_7BrN_2O_3 = C_6H_3Br(NO_2).NH(C_2H_3O)(NH_2 : NO_2 : Br$:2:4). *Bildung.* Beim Nitriren p-Bromacetanilid (HÜBNER, RETSCHY, *B.* 6, 796). Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 104°; (102° REMMERS, *B.* 7, 347).

Acetdibromnitranilid $C_8H_6Br_2N_2O_3 = C_6H_2Br_2(NO_2).NH(C_2H_3O)(NH_2 : Br : Br : NO_2$:2:4:6). *Bildung.* Beim Nitriren von Acet-(m-)Dibromanilid (Schmelzp.: 146°) MMERS, *B.* 7, 348). — Gelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Alkalien.

Acettribromnitranilid $C_8H_5Br_3N_2O_3 = C_6HBr_3(NO_2).NH(C_2H_3O).(NH_2 : Br : NO_2 : Br : Br$:2:3:4:6. *Bildung.* Beim Nitriren von Acettribromanilid (Schmelzp.: 232°) (REMMERS, 7, 351). — Gelbliche Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Diacettribromnitranilid $C_{10}H_7Br_3N_2O_3 = C_6HBr(NO_2).N(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim riren von Tribromdiacetanilid (REMMERS, *B.* 7, 351). — Geht durch anhaltendes hen mit Alkalien in Acettribromnitranilid über.

Methylacetanilid $C_9H_{11}NO = C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O)$. Schmelzp.: 101—102° (HEPP, 10, 329); 99,5° und Siedep.: 245° (HOFMANN, *B.* 10, 599).

Acetmethyl-p-Bromanilid $C_9H_{10}BrNO = C_6H_4Br.N(CH_3).C_2H_3O$. *Bildung.* Aus thyl-p-Bromanilin oder Methyl-p-Bromnitrosoanilin und Essigsäureanhydrid (WURSTER, EIBE, *B.* 12, 1818). — Schmelzp.: 90°.

Acetyldiphenylamin $C_{14}H_{13}NO = (C_6H_5)_2.N(C_2H_3O)$. Große Tafeln (aus Ligroïn). melzp.: 99,5° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1510); 175° (WILLM, GIRARD, *B.* 8, 1196).

Thiacetanilid $C_8H_9NS = CH_3.CS.NH(C_6H_5) = CH_3.C(SH) : N(C_6H_5)$. *Bildung.* s Acetanilidchlorid $CH_3.CClN.C_6H_5$ und H_2S (LEO, *B.* 10, 2134). Wird leichter darstellt durch 1/4 stündiges Erhitzen von Acetanilid mit Schwefelphosphor (HOFMANN, *B.* , 339). Man zieht das gebildete Thiacetanilid durch siedendes Wasser aus.

Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Verhält sich wie eine Säure; der Wasserstoff Anilinrestes NHC_6H_5 kann durch Metalle (Na) und Alkyle vertreten werden. Löslich Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar. Mit Natriumalkoholat entsteht $C_2H_3S.N$ $H_5)Na$. Eine alkoholische Lösung dieses Natriumsalzes wird von Chloressigester heftig gegriffen und liefert Aethenyldiphenylamidin $NH(C_6H_5).C(CH_3).N(C_6H_5)$ (WALLACH, *B.* , 1595).

Wird der Wasserstoff des Anilinrestes $NH.C_6H_5$ durch Alkyle vertreten, so entthen 2 Reihen isomerer Derivate. Lässt man auf das Natriumsalz des Thiacetanilids kyljodide einwirken, so entstehen Isothioanilide $CH_3.C(SR).N(C_6H_5)$, infolge einer nlagerung, und man muss daher annehmen, dass schon im Natriumsalze das Natrium Schwefel gebunden ist. — Die Isothioanilide zersetzen sich beim Schütteln mit Mol.) Salzsäure in Thiacetsäureester und Anilinsalz. Schon in der Kälte wirken Basen und erzeugen Amidine; kocht man die Isothioanilide mit salzsauren Basen, so entstehen rcaptane und salzsaure Amidinsalze (Darstellung von Amidinen). — Die normalen ylirten Thioanilide $CH_3.CS.N(CR)C_6H_5$ entstehen bei der Einwirkung von P_2S_5 auf ylirte Anilide. Sie haben einen viel höheren Siedepunkt als die Isothioanilide.

Thiacetmethylanilid $C_9H_{11}NS = CH_3.CS.N(CH_3)C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methylacetlid $CH_3CO.N(CH_3)C_6H_5$ und Schwefelphosphor (WALLACH, *B.* 13, 528). — Monokline eln (aus Chloroform). Schmelzp.: 58—59°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 290°. löslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

Methylisothiacetanilid $C_9H_{11}NS = CH_3.C(SCH_3).N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Natrium-

thiacetanilid, Natriumalkoholat und Methyljodid (WALLACH, *B.* 11, 1595). — Siedep.: 244 bis 245° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061). Zerfällt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° in Thiacetsäuremethylester und jodwasserstoffsaures Methylanilin (WALLACH, *B.* 13, 529).

Aethylisothiacetanilid $C_{10}H_{13}NS = CH_3.C(SC_2H_5).N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Thiacetanilid, (1 Mol.) Natriumalkoholat und (1 Mol.) Aethylbromid (WALLACH, *B.* 11, 1590). Man verjagt den Alkohol und destillirt den Rückstand mit Wasser. — Flüssig. Siedep.: 255—257° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061). Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit (1 Mol.) verdünnter Salzsäure in Thiacetsäureäthylester und salzsaures Anilin. Wird Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aethylisothiacetanilids geleitet, so fällt das salzsaure Salz aus, welches mit $PtCl_4$ das wenig lösliche Doppelsalz $(C_{10}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$ bildet. Beim Erhitzen des trocknen salzsauren Salzes entstehen C_2H_5Cl und Aethenyldiphenylamidin. Diese Base entsteht auch beim Kochen des Aethylisothiacetanilids mit krystallisirter Oxalsäure. — Bleibt Aethylisothiacetanilid einige Zeit mit Anilin kalt stehen, oder erwärmt man es mit trocknem, salzsauren Anilin, so entstehen Aethenyldiphenylamidin und Mercaptan.

Propylisothiacetanilid $C_{11}H_{15}NS = CH_3.C(S.C_3H_7).NC_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 270 bis 273° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061).

Isopropylisothiacetanilid $C_{11}H_{15}NS$. Flüssig. (W., B.).

Isobutylisothiacetanilid $C_{12}H_{17}NS = CH_3.C(S.C_4H_9).N(C_6H_5)$. Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig (W., B.).

Allylisothiacetanilid $C_{11}H_{13}NS = CH_3.C(S.C_3H_5).N(C_6H_5)$. Flüssig. Siedet oberhalb 260° unter Zersetzung (W., B.).

Thiacetdiphenylamin $C_{14}H_{13}NS = CH_3.CS.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethenylisodiphenylamidin und CS_2 bei 100° (BERNTHSEN, *A.* 192, 39). $CH_3.C(NH)N(C_6H_5)_2 + CS_2 = CH_3.CS.N(C_6H_5)_2 + CNHS$. — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 110,5—111°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

Propionanilid $C_9H_{11}NO = C_6H_5.NH(C_3H_5O)$. Blättchen. Schmelzp.: 92°. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0,42 Thle. Viel leichter löslich in Alkohol und Aether (SESTINI, *Z.* 1871, 35).

Butyranilid $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.NH(C_4H_7O)$. Blättchen (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 90°. Siedet unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (GERHARDT, *A.* 87, 166).

Isovaleranilid $C_{11}H_{15}NO = C_6H_5.NH(C_5H_9O)$. Blättchen. Schmelzp.: 115°. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether (CHIOZZA, *A.* 84, 109). — Das aus synthetisch dargestellter Isobutylameisensäure bereitete Anilid schmilzt bei 100° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 102).

Myristinanilid $C_{20}H_{33}NO = C_6H_5.NH(C_{14}H_{27}O)$. *Darstellung.* Durch mehrtägiges Kochen von Myristinsäure mit Anilin (MASINO, *A.* 202, 174). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 84°. Sehr löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Stearinanilid $C_{22}H_{37}NO = C_6H_5.NH(C_{16}H_{31}O)$. *Darstellung.* Man destillirt Stearinsäure mit überschüssigem Anilin bei 230° (PEBAL, *A.* 91, 152). — Sehr feine Nadeln (aus Weingeist) Schmelzp.: 93,6°.

Anilid der Benzolsulfonsäure $C_{12}H_{11}NSO_2 = C_6H_5SO_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Anilin (BIFFI, *A.* 91, 107). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110° (B.); 105° (GERICKE, *A.* 100, 217). Leicht löslich in Alkohol und Aether. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 4,3 Thle. (MEYER, ASCHER, *B.* 4, 326).

Benzolsulfonsäure-p-Chloranilid $C_{20}H_{10}ClNSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH.(C_6H_4Cl)$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäureanilid und PCl_5 oder aus Benzolsulfonsäurechlorid und p-Chloranilin (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 425). — Rhombische Pyramiden (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 417). Schmelzp.: 120—122°. Löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar.

p-Chlorbenzolsulfonsäureanilid $p\text{-}C_6H_4Cl.SO_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Chlorbenzolsulfonsäure und Anilin (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 426). — Nadeln. Schmelzp.: 104°.

Trinitrobenzolsulfanilid $C_{12}H_8N_4SO_8 = C_6H_4(NO_2)SO_2.NH[C_6H_3(NO_2)_2]$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolsulfanilid mit rauchender Salpetersäure (MICHLER, BLATTNER, *B.* 12, 1167). — Kleine, blassgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig.

Toluolsulfonsäureanilide $C_{13}H_{13}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_5)$ (MÜLLER, *B.* 12,

348). 1) o-Derivat. Schmelzp.: 136°; — 2) m-Derivat. Schmelzp.: 72°; — 3) p-Derivat. Schmelzp.: 103°.

Anilide der Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff.

Phenylglycin $C_8H_9NO_2$ = $(NH.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Bromessigsäure und Anilin (MICHAELSON, LIPPMANN, *Z.* 1866, 15). — *Darstellung.* Man erhitzt Chloressigsäure mit 2 Mol. Anilin und Wasser längere Zeit und dampft dann ein (SCHWEBEL, B. 10, 2046). — Kleine undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 126—127° (MEYER, *B.* 8, 1156). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Löst weder Silber-, noch Quecksilberoxyd, wohl aber $Cu(OH)_2$. Das Kupfersalz bildet dunkelgrüne Blättchen (SCHWEBEL).

Methylester $C_9H_{11}NO_2$ = $(NH.C_6H_5).CH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Chloressigsäuremethylester wird mit 2 Mol. Anilin auf dem Wasserbade erwärmt (MEYER, *B.* 8, 1157). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Salzsäure. Verflüchtigt sich unzersetzt mit den Wasserdämpfen.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_2$ = $(NH.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Wie der Methylester. - Blättchen. Schmelzp.: 57—58°. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Salzsäure und in heißem Alkohol.

Anhydrid C_8H_7NO = $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix} \Big\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylglycin auf 140—150° (MEYER, *B.* 10, 1967). — Kleine, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Amid $C_8H_{10}N_2O$ = $(NH.C_6H_5).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Chloressigsäureamid mit 1 Mol. Anilin (MEYER, *B.* 8, 1157). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 133°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser.

Anilid $C_{14}H_{14}N_2O$=$(NHC_6H_5).CH_2.CO.NHC_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloressigsäureester mit 4 Mol. Anilin und Wasser auf 130—140° (WILM, WISCHIN, *Z.* 1868, 4); beim Erhitzen von Chloressigsäureamid, Chloressiganilid, Chloracetylchlorid oder Phenylglycin mit Anilin (MEYER, *B.* 8, 1156). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, sowie in Alkohol und Aether.

Nitril $C_8H_8N_2$ = $(NHC_6H_5).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloracetonitril $CH_2Cl.CN$ mit 2 Mol. Anilin und Aether auf 80—90° (ENGLER, *B.* 6, 1004). — Dickes, gelbes Oel. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und in concentrirten Säuren. — Das salzsaure Salz krystallisirt, verliert aber durch viel Wasser die Säure. Die Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure sind nicht krystallisirbar.

p-Bromphenylglycin $C_8H_8BrNO_2$ = $NH(C_6H_4Br).CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von (1 Mol.) Chloressigsäure und (2 Mol.) p-Bromanilin, destillirt den Aether ab und kocht den Rückstand kurze Zeit mit Wasser (DENNSTEDT, *B.* 13, 236). — Sehr unbeständige Krystalle. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser, schwerer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{12}BrNO_2$ = $NH(C_6H_4Br).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureäthylester und p-Bromanilin (DENNSTEDT). — Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem und in Aether.

p-Bromanilid $C_{14}H_{12}Br_2N_2O$ = $NH(C_6H_4Br).CH_2.CO.NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem p-Bromanilin; beim Zusammenbringen einer ätherischen Lösung von (4 Mol.) p-Bromanilin mit Chloracetylchlorid $CH_2Cl.COCl$ (DENNSTEDT). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 161°, sublimirt aber schon bei 145°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heißem Wasser.

Tribromphenylglycin $C_8H_6Br_3NO_2$ = $NH(C_6H_2Br_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylglycin und Bromwasser (SCHWEBEL, *B.* 11, 1131). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren.

Nitrosophenylglycin $C_8H_8N_2O_3$ = $NC_6H_5(NO).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man löst Phenylglycin in Schwefelsäure und setzt so lange Kaliumnitrit hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht (SCHWEBEL, *B.* 11, 1132). — Lange, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 105°. Leicht löslich in warmem Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Zerlegt kohlensaure Salze.

Dimethylphenylglycin $C_{10}H_{15}NO_3$ = $(OH)N(C_6H_5.CH_3.CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $ClN.C_6H_5(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ entsteht beim Erwärmen von Monochloressigsäure mit Dimethylanilin und Aether (ZIMMERMANN, *B.* 12, 2206). — Lange Nadeln. Silberoxyd scheidet daraus die freie Base ab, die stark basisch und äußerst zerfließlich ist, deren Salze aber nicht krystallisiren.

Aethylesterchlorid $ClN.C_6H_5(CH_3)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressig[illegible]

ester und Dimethylanilin bei 100° (Z.). — Lange Nadeln. Verbindet sich mit $PtCl_4$. — $(C_{12}H_{18}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen.

Glykolsäureanilid (isomer mit Phenylglycin) $CH_2(OH).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Glykolid und Anilin bei 130° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 104). — Lange, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 108°. 1 Thl. löst sich in 17,5 Thln. Wasser von 20° und in 1 Thl. Wasser von 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Diglykolamidsäureanilid s. S. 897.

Anilidobuttersäuren $C_{10}H_{13}NO_2$. 1. *α*-Anilidobuttersäure $CH_3.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von *α*-Brombuttersäure mit einer ätherischen Anilinlösung (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 20, 203). — Glänzende Körner. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Reducirt Silbersalze und salpetersaures Quecksilberoxydul.

$C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

2. *β*-Anilidobuttersäure $CH_3.CH(NHC_6H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 6—8 stündigem Kochen von *β*-Chlorbuttersäureester mit (3—4 Mol.) Anilin entsteht salzsaures *β*-Anilidobuttersäureanilid und *β*-Butyranilbetaïn, neben harzigen Produkten. Aether nimmt aus dem Reaktionsprodukte das Butyranilbetaïn auf. Das in Aether Unlösliche giebt an Wasser salzsaures Anilin ab und hinterlässt salzsaures Anilidobuttersäureanilid (BALBIANO, *B.* 13, 312).

β-Anilidobuttersäure krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 127—128°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{10}H_{12}NO_2)_2$ (bei 100°). Kleine Schuppen.

Anilid $C_{16}H_{18}N_2O = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO.NH(C_6H_5)$. — $C_{16}H_{18}N_2O.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 206—207°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser.

***β*-Butyranilbetaïn** $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.CH\langle{}^{NH_2(C_6H_5)}_{CH_2.CO.}\rangle O$. *Darstellung.* Das rohe durch Aether ausgezogene Butyranilbetaïn wird auf 190° erhitzt, mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen und dann an Oxalsäure gebunden. Das Oxalat zerfällt beim Behandeln mit Baryt, in der Kälte, in freies Butyranilbetaïn (das durch Aether ausgezogen werden kann) und in *β*-anilidobuttersaures Baryum. — *β*-Butyranilbetaïn bildet eine undeutlich krystallinische, neutral reagirende Masse. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. — Oxalat $C_{10}H_{13}NO_2.C_2H_2O_4$. Warzen. Schmelzp.: 137—139°. Ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol.

***α*-Anilidoisovaleriansäure** $C_{11}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus *α*-Bromisovaleriansäure und Anilin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 21, 445). — Blättchen (aus heifsem Wasser). Kaum löslich in kaltem Wasser; 1000 Thle. kochendes Wasser lösen 6—7 Thle.; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Reducirt schon in der Kälte Silberlösung. — $C_{11}H_{15}NO_2.HCl$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diphenylamidoessigsäure $C_{14}H_{14}N_2O_2 = (NC_6H_5.H)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Fällt als farbloser, schnell hellgelb werdender Niederschlag aus, beim Versetzen von wässriger Glyoxylsäure mit Anilin (BÖTTINGER, *B.* 11, 1559). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in Ammoniak unter Abspaltung von Anilin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO, Anilin u. a. Körper.

Anilbrenztraubensäure $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.N.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Scheidet sich, bei längerem Stehen, einer mit (2 Mol.) Anilin versetzten, ätherischen Lösung von Brenztraubensäure ab (BÖTTINGER, *A.* 188, 336). $C_3H_4O_3 + C_6H_7N = C_9H_9NO_2 + H_2O$. Krystalle. Schmilzt unter CO_2-Entwicklung bei 122°. Leicht löslich in Wasser. Die sauer reagirende Lösung entwickelt beim Kochen CO_2, Anilin und hält Aniluvitoninsäure. — $Ba(C_9H_8NO_2)_2$. Krystallinisch. In Wasser äufserst leicht löslich. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Aniluvitoninsäure $C_{11}H_9NO_2 + H_2O = C_6H_4\langle{}^{N.(CO_2H)}_{C(CH_3)}\rangle CH + H_2O$. *Bildung.* Entsteht beim Kochen von Anilbrenztraubensäure mit Wasser (BÖTTINGER, *A.* 191, 3[illegible]; *B.* 14, 90). — Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 241—242°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren. Löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Liefert beim Glühen mit Natronkalk Chinolin C_9H_7N. Mit Zn und HCl entsteht ein Reduktionsprodukt, das von $PtCl_4$ wieder zu Aniluvitoninsäure oxydirt wird. Mit $KMnO_4$ entsteht Pyridintricarbonsäure.

$C_{11}H_9NO_2.HCl + H_2O$. Lange Nadeln, verliert beim Behandeln mit kaltem Wasser die Säure. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. — $Ba.(C_{11}H_8NO_2)_2$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Kleine Blättchen.

Anilide zweibasischer Säuren.

Phenyloxamid $C_8H_8N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Zerlegen on Cyananilin mit Salzsäure (HOFMANN, *A.* 73, 183); aus Phenyloxaminsäureester $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Ammoniak (KLINGER, *A.* 184, 279). — Schmelzp.: 224°. Giebt mit PCl_5 einen hellgelben, festen Körper, der von Alkalien zersetzt wird (WALLACH, *B.* 4, 741).

Methylphenyloxamid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(CH_3).C_2O_2.NH(C_6H_5)$. Aus Methyloxamethan $NH(CH_3).C_2O_2.OC_2H_5$ und Anilin oder aus Phenyloxaminsäureester $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ Methylamin (WALLACH, *A.* 184, 70). — Nadeln. Schmelzp.: 179—186°. Sublimirt leicht.

Aethylphenyloxamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_5).C_2O_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Aethyloxamethan $NH(C_2H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Anilin oder bequemer aus Phenyloxamethan $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Aethylamin (WALLACH, *A.* 184, 66). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem.

Base $C_{10}H_9ClN_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Aethylphenyloxamid mit PCl_5 (WALLACH, *B.* 14, 740). — $(C_{10}H_9ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylphenyldithiooxanilid $C_{10}H_{12}N_2S_2 = NH(C_2H_5).C_2S_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim aufeinanderfolgenden Behandeln von Aethylphenyloxamid mit PCl_5 und H_2S (WALLACH, *B.* 14, 740). — Rothe Tafeln. Schmelzp.: 36—37°. Sehr löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Oxanilid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_2O_2(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von oxalsaurem Anilin auf 160—180° (GERHARDT, *A.* 60, 308); beim Verdampfen von Cyananilin $C_{14}H_{14}N_4$ mit verd. Salzsäure (HOFMANN, *A.* 73, 180). — *Darstellung.* Nach GERHARDT aus oxalsaurem Anilin. Man entzieht dem Rückstande durch kalten Alkohol das Formanilid und krystallisirt das Ungelöste aus Benzol um. — Schuppen. Schmelzp.: 245°; Siedep.: 320°. Unlöslich in kaltem Weingeist, kochendem Wasser, Aether. Wenig löslich in kochendem Weingeist, leichter in Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in CO, CO_2 und p-Anilinsulfonsäure. — Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, *B.* 12, 1065; 13, 527; 14, 740.

Nitrosooxanilid $C_{14}H_{11}N_3O_3 = NH(C_6H_5).C_2O_2.N(C_6H_5)(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Oxanilid (FISCHER, *B.* 10, 960). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Wasser.

p-Dinitrooxanilid $C_{14}H_{10}N_4O_6 = C_2O_2[NC_6H_4(NO_2).H]_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Oxanilid mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, RUDOLPH, *B.* 8, 473). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 260°. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in p-Nitranilin und Oxalsäure.

Thiooxanilid $C_{14}H_{12}N_2S_2 = C_2S_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Oxanilidchlorid und H_2S (WALLACH, *B.* 13, 527). — Mussivgoldähnliche Blättchen. Schmelzp.: 135°. Verbindet sich mit Natron, die Verbindung wird durch CO_2 zerlegt.

Oxanilsäure $C_8H_7NO_3 = NH(C_6H_5).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Man schmilzt Anilin mit überschüssiger Oxalsäure 8—10 Minuten lang bei starker Hitze (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 15). Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung (zur Fällung der Oxalsäure) mit Kalk gekocht und das Filtrat, nach dem Ansäuren durch Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt (CLAUS, *Z.* 1868, 158). — Krystallisirt aus Wasser in Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, aus Benzol in Nadeln, aus Aether in Schuppen. Schmilzt wasserfrei bei 149—150° (KLINGER, *A.* 184, 265). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, weniger in heifsem Benzol. Sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, in Alkohol (von 80%) gelöst, durch salpetrige Säure in Phenol, Stickstoff und Oxalsäure (CLAUS). Wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder conc. Kalilauge in Anilin und Oxalsäure gespalten.

Salze: GERHARDT, LAURENT. —

$NH_4.C_8H_6NO_3$. Blätter, wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Aus der Lösung des Salzes fällt Salzsäure $NH_4.C_8H_6NO_3 + C_8H_7NO_3$. — $Ca(C_8H_6NO_3)_2$. — $Ba(C_8H_6NO_3)_2$ (bei 20°). Blättchen. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ erhalten. — $Ag.C_8H_6NO_3$. Tafeln. — Saures Anilinsalz $C_6H_5(NH_2).2C_8H_7NO_3$. *Bildung.* Man schmilzt Anilin mit Oxalsäure (s. oben) und kocht die Schmelze mit Wasser aus. Beim Erkalten krystallisirt das saure Anilinsalz in Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser lösen.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_3 = C_2H_5.C_8H_6NO_3$. *Darstellung.* Man kocht 4—5 Stunden lang, am Kühler, 250 Thle. Oxalester mit 156 Thln. Anilin, zieht die Masse mit warmem Alkohol von 90%) aus und verdunstet die alkoholische Lösung (KLINGER, *A.* 184, 263).

Tafeln und Prismen. Schmelzp.: 66—67°. Siedet gröfstentheils unzersetzt bei 280—300°.

Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol u. s. w.; etwas löslich in heifsem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali rasch in oxanilsaures Kalium und Alkohol. Ammoniak und Anilin erzeugen sofort Niederschläge von Phenyloxamid, resp. Oxanilid.

Chlorid des Oxanilsäureesters $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2 = NH(C_6H_5).CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Ein Gemisch gleicher Moleküle Oxanilsäureester und PCl_5 wird auf höchstens 70° erwärmt und dann mit Ligroïn (Siedep.: 50—70°) gefällt (KLINGER, *A.* 184, 268). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72°. Sehr leicht löslich in Aether, C_6H_6, CS_2. Sehr unbeständig. Zerfällt oberhalb 70° in Salzsäure und das Chlorid $\overset{CCl:N(C_6H_5)}{\underset{CO_2.C_2H_5}{|}}$, das aus Ligroïn in Nadeln krystallisirt, die bei 91° schmelzen. Dieses Chlorid $C_{10}H_{10}ClNO_2$ ist ebenso zersetzlich wie das Chlorid $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2$. Beide zerfallen an feuchter Luft in Salzsäure und Oxanilsäureester. Mit wässrigem Ammoniak entsteht Phenyloxamid. Anilin erzeugt mit beiden Chloriden das Amidin $C_{20}H_{17}N_3O = NH(C_6H_5).CO.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$, welches aus Benzol in Flittern oder Blättchen krystallisirt und bei 234—235° schmilzt. Es löst sich leicht in heifsem Alkohol und Benzol. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerfällt es in Anilin und Oxanilid. $C_{20}H_{17}N_3O + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_2O_2(NC_6H_5.H)_2$.

Acetyloxanilsäureester $C_{12}H_{13}NO_4 = N(C_6H_5.C_2H_3O).C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Oxanilsäureester und Chloracetyl (KLINGER). — Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 64—65°.

p-**Bromoxanilsäureester** $C_{10}H_{10}BrNO_3 = NH(C_6H_4Br).C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Man fügt Brom zur Lösung des Oxanilsäureesters in CS_2 (KLINGER). — Blättchen oder Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 154—156°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, aber leicht löslich in der Wärme. Zerfällt mit Alkalien in Oxalsäure und p-Bromanilin.

Succinphenylamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Succinanil und alkoholischem Ammoniak bei 100° im Rohr (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 182). — Breite Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 181°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwierig in kochendem Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in NH_3 und Succinanil. Giebt beim Kochen mit Kalkmilch NH_3 und Succinanilsäure. — Die siedende wässrige Lösung nimmt HgO auf unter Bildung einer in kochendem Wasser äufserst schwer löslichen, krystallinischen Verbindung.

Succinanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_4H_4O_2.(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Bernsteinsäure wird 8—10 Min. lang mit Anilin erhitzt und die Masse hierauf mit Wasser aufgekocht. Dabei geht Succinanil in Lösung, während Succinanilid zurückbleibt (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 27). Zur Reinigung löst man das Succinanilid durch Kochen mit alkoholischem Kali und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Alkohol um (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 187). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226,5—227° (M.). Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Höchst beständig: löst sich unzersetzt in conc. Salpeter- oder Schwefelsäure. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung, ebenso alkoholisches Kali. Mit Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, zerfällt es in Anilin und Bernsteinsäure. Bei der trocknen Destillation wird es in Anilin und Succinanil gespalten.

Succinanil $C_{10}H_9NO_2 = C_4H_4O_2.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Siehe Succinanilid. — *Darstellung.* Man erhitzt in einer Retorte 8 Thle. Anilin mit 9 Thln. Bernsteinsäure, bis das Sieden des Gemenges nachgelassen hat, und destillirt dann rasch bei verstärktem Feuer. Das Destillat krystallisirt man aus Wasser oder Alkohol um (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 166). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Siedet bei etwa 400°. In kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Phenylsuccinamid über. Beim Kochen mit Baryt, Kalk oder $Pb(OH)_2$ entstehen succinanilsaure Salze.

Nitrosuccinanil $C_4H_4O_2.N.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Succinanil mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Nitrosuccinanile, die man durch $CHCl_3$ trennt. Das darin schwer lösliche ist das p-Derivat, während o-Nitrosuccinanil in $CHCl_3$ löslicher ist (TAYLOR, *B.* 8, 1225).

o-Nitrosuccinanil. Sehr grofse, monokline Prismen. Schmelzp.: 156°. Löslich in Wasser und Alkohol.

p-Nitrosuccinanil. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Giebt mit Zinn und Salzsäure p-Phenylendiamin.

Succinanilsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_4H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Succinanil mit wässrigem Ammoniak (LAURENT, GERHARDT), oder besser mit Kalk oder Baryt (MENSCHUTKIN). — Kleine Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 148,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol oder Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Succinanil. Beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas tritt Spaltung in Anilin und Bernsteinsäureester ein.

$Ca(C_{10}H_{10}NO_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — Das charakteristische Bleisalz wird erhalten beim Kochen von Succinanil mit Wasser und $Pb(OH)_2$. Es krystallisirt in langen, feinen, kugelförmig vereinigten Nadeln und löst sich schwer in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Pyrotartranil $C_{11}H_{11}NO_2 = C_5H_6O_2.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Man kocht 15 Min. lang gleiche Moleküle Brenzweinsäure und Anilin und krystallisirt die Masse aus Wasser um (Arppe, *A.* 90, 139; Biffi, *A.* 91, 105). — Krystallpulver. Schmelzp.: 98° (A.); 104° (B.). Siedet gröſstentheils unzersetzt. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und sehr leicht in Alkohol. Geht beim Erwärmen mit Alkalien in Pyrotartranilsäure über.

p-Nitropyrotartranil $C_5H_6O_2.N.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Auflösen von Pyrotartranil in höchst conc. Salpetersäure (Arppe). — Lange Naden (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Pyrotartranilsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_6H_5).C_5H_6O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Pyrotartranil mit Alkalien (Arppe; Biffi). — Nadeln. Schmilzt bei 147°, dabei zum Theil in Wasser und Succinanil zerfallend. Wenig löslich in Wasser und wird daher aus den Salzen durch Säuren (sogar Essigsäure) gefällt. Leicht löslich in Alkohol. — $Pb(C_{11}H_{12}NO_3)_2$. Niederschlag, wird beim Stehen körnig-krystallinisch. — $Ag.\bar{A}$. Pulvriger Niederschlag.

p-Nitropyrotartranilsäure $C_{11}H_{12}N_2O_5 = NH.C_6H_4(NO_2).C_5H_6O.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Nitropyrotartranil in eine kochende Sodalösung (Arppe). — Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schmelzp.: etwas über 150°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Weiſser Niederschlag.

Suberanilid $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_8H_{12}O_2(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Korksäure mit Anilin entstehen Suberanilid und Suberanilsäure. Löst man das Gemenge in kochendem Alkohol, so krystallisirt zunächst Suberanilid (Gerhardt, Laurent, *A.* 68, 30). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 183°. Völlig unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heiſsem und in Aether. Wird durch Kochen mit Kalilösung nicht verändert.

Suberanilsäure $C_{14}H_{19}NO_3 = NH(C_6H_5).C_8H_{12}O_2.OH$. *Bildung.* Siehe Suberanilid. — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Ca- und Ba-Salz sind wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Weiſser Niederschlag.

Roccellanilid $C_{29}H_{42}N_2O_2 = C_{17}H_{30}O_2(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Aus Roccelsäure und überschüssigem Anilin bei 180—200° (Hesse, *A.* 117, 342). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 55,3°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether.

Itakonanilid $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_5H_4O_2(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Itakonsäure mit überschüssigem Anilin (Gottlieb, *A.* 77, 282). — Kleine Schüppchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Aether und in kochendem Weingeist (von 80%), fast gar nicht in kaltem Wasser.

Pentanitroitakonanilid $C_{17}H_{11}N_7O_{12} = NH.C_6H_2(NO_2)_3.C_5H_4O_2.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Itakonanilid mit Salpeterschwefelsäure (Gottlieb, *A.* 85, 40). — Amorph, unlöslich in Wasser und Weingeist.

Itakonanilsäure $C_{11}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_5H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anilin und überschüssiger Itakonsäure auf etwas über 100° (Gottlieb, *A.* 77, 284). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 189°. Geht beim Erhitzen auf 260° über in Itakonanilid, Itakonsäure, Citrakonsäure und Citrakonanil. — $Ba(C_{11}H_{10}NO_3)_2$ (bei 170°). Gummi. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 160°). — $Ag.\bar{A}$.

Citrakonanil $C_{11}H_9NO_2 = C_5H_4O_2.N.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Citrakonsäureanhydrid oder Citrakonsäure und Anilin bei 100°; aus Mesakonsäure und Anilin bei 240° (Gottlieb, *A.* 77, 277). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in heiſsem Wasser. Sublimirt unzersetzt.

p-Jodcitrakonanil $C_{11}H_8JNO_2 = C_5H_4O_2.N.C_6H_4J$. *Bildung.* Aus p-Jodanilin und Citrakonsäure in der Wärme (Gottlieb). — Feine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Dinitrocitrakonanil $C_{11}H_7N_3O_6 = C_5H_4O_2.N.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (10 Thln.) Citrakonanil in (150 Thln.) eines Gemisches von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. Vitriolöl (Gottlieb, *A.* 85, 21). Man fällt mit Schnee und krystallisirt aus Weingeist um (Rudnew, *Z.* 1871, 203). — Nadeln. Schmelzp.: 120°. Wenig löslich in kaltem Weingeist, sehr leicht in siedendem. Fast unlöslich in kochendem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Sodalösung in Citrakonsäure und m-Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$).

Citrakonanilsäure $C_{11}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_5H_4O_2.OH$. *Bildung.* Bei $^1/_4$**stündigem**

Kochen von Citrakonanil mit verdünntem, wässerigem Ammoniak (GOTTLIEB, *A.* 77, 280). Nach dem Erkalten versetzt man mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemenge gleicher Theile Aether und Weingeist (von 80°$_0$) um. Dann bleibt das mitgefällte Citrakonanil in Lösung. — Kleine Krystalle. Kaum löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Schmelzen in Wasser und Citrakonanil. Die Salze gehen beim Kochen mit Wasser in citrakonsaure Salze über, unter Abscheidung von Anilin.

Dinitrocitrakonanilsäure $C_{11}H_9N_3O_8 = [NH.C_6H_3(NO_2)_2].C_5H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Dinitrocitrakonanil in eine siedende, verdünnte Sodalösung (GOTTLIEB, *A.* 85, 24). — Nadeln. Zerfällt sehr leicht in Citrakonsäure und m-Dinitranilin. — $Ag.C_{11}H_8N_3O_8$. Blassgelbe Schüppchen.

Camphoranil $C_{16}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Camphersäureanhydrid mit Anilin entstehen Camphoranil und Camphoranilsäure. Durch verdünntes Ammoniak wird Letztere ausgezogen (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 35). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 116°. Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak in Camphoranilsäure über.

Camphoranilsäure $C_{16}H_{21}NO_3 = NH(C_6H_5).C_{10}H_{14}O_2.OH$. *Bildung.* S. Camphoranil. — Die aus den Salzen (durch Salpetersäure) gefällte Camphoranilsäure schmilzt beim Kochen mit Wasser harzartig zusammen, wird aber bei langem Kochen krystallinisch. Aus wässerigem Alkohol krystallisirt sie in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kochendem Wasser. — Ag.Ā.

Anilide mehratomiger Säuren.

Anilide der Aepfelsäure. 1. **Malanilid** $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_4H_4O_3(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Erhält man ein Gemenge von 2 Mol. Anilin und 1½ Mol. Aepfelsäure einige Stunden in gelindem Sieden, so entstehen Malanilid und Malanil. Kochendes Wasser entzieht dem Gemenge das Malanil (ARPPE, *A.* 96, 106). — Krystallflitter (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 175°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether.

2. **Malanil** $C_{10}H_9NO_3 = C_4H_4O_3.N.C_6H_5$. *Bildung.* S. Malanilid. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

3. **Malanilsäure** $C_{10}H_{11}NO_4 = NH(C_6H_5).C_4H_4O_3.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Malanil mit wässerigem Ammoniak (GOTTLIEB). — Krystallkörner. Schmelzp.: 145°. Löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in Malanil und Wasser. — Ag.Ā. Weißer Niederschlag.

Anilide der Weinsäure. 1. **Tartranilid** $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_4H_4O_4(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure und Anilin auf 140—150° entstehen Tartranilid und Tartranil, von denen Letzteres durch kochendes Wasser ausgezogen werden kann (ARPPE, *A.* 93, 352). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr beständig. Schmilzt und zersetzt sich erst oberhalb 250°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol.

2. **Tartranil** $C_{10}H_9NO_4 = C_4H_4O_4.NC_6H_5$. *Bildung.* Siehe Tartranilid. — Krystallpulver oder Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. **Tartranilsäure** $C_{10}H_{11}NO_5 = NH(C_6H_5).C_4H_4O_4.OH$. *Bildung.* Bei ¼ stündigem Kochen von Tartranil mit Ammoniak (ARPPE). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 181°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{10}NO_5)_2$. — Ag.Ā.

Chinanilid $C_{13}H_{17}NO_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinasäure mit überschüssigem Anilin auf 180° (HESSE, *A.* 110, 342). — Kleine seideglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Anilide der Akonitsäure. 1. **Akonitdianil** $C_{18}H_{14}N_2O_3 = NH(C_6H_5).C_6H_3O_3.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Akonitsäure mit Anilin auf 140°; aus dem Chlorid der Citronensäure [$C_6H_5O_4Cl_3$ (?) aus Citronensäure und PCl_5] oder dem Chloride der Citranilsäure [$C_{12}H_8NO_3Cl$ (?) aus Citranilsäure und 2 Mol. PCl_5] und Anilin (PEBAL, *A.* 98, 79). — Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. **Akonitanilsäure** $C_{12}H_9NO_4 = N(C_6H_5).C_6H_3O_3.OH$. *Bildung.* Man lässt 2 Mol. PCl_5 auf Citranilsäure einwirken und behandelt das Produkt mit Wasser (PEBAL). $C_{12}H_{11}NO_5 + 2PCl_5 = C_{12}H_8NO_3Cl(?) + 2POCl_3 + HCl$ und $C_{12}H_8NO_3Cl + H_2O = C_{12}H_9NO_4 + HCl$. — Kleine gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ag.C_{12}H_8NO_4$.

Anilide der Citronensäure. 1. **Citranilid** $C_{24}H_{23}N_3O_4 = C_6H_5O_4.(NC_6H_5.H)_3$. *Bildung.* Man erhitzt Citronensäure mit Anilin einige Zeit auf 140—150°. Aus dem Produkt

rd durch kochendes Wasser Citranilsäure ausgezogen. Den Rückstand löst man in kohol, wobei Citranilid, gemengt mit Citrodianil, auskrystallisirt. Durch Kochen it conc. Ammoniak entfernt man das Citrodianil (PEBAL, *A.* 82, 85). — Prismen (aus kohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Weingeist. ird beim Kochen mit conc. Ammoniak nicht angegriffen. Aber beim Erhitzen mit nmoniak im Rohr auf 165° entsteht Citrodianilsäure.

2. **Citrodianil** $C_{18}H_{16}N_2O_4 = NH(C_6H_5).C_6H_5O_4.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Siehe Citranilid. · Sechsseitige Blättchen oder Tafeln (aus Weingeist). Sehr schwer löslich in Wasser, icht in kochendem Alkohol. Geht beim Kochen mit conc. Ammoniak in Citrodianilure über.

3. **Citranilsäure** $C_{12}H_{11}NO_5 = N(C_6H_5).C_6H_5O_4.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher oleküle Anilin und Citronensäure auf 140—150° (PEBAL). — Warzen. Sehr leicht slich in Wasser und Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Anilin auf 150° in Citrodianil er (PEBAL, *A.* 98, 88). — $Ag.C_{12}H_{10}NO_5$. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{12}H_{10}NO_5$. Drusen (aus asser). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Citranilsäure mit NH_3 und $AgNO_3$, so fällt n käsiger Niederschlag $Ag_2.C_{12}H_{11}NO_6$ aus. Derselbe entspricht offenbar der zweiasischen Citranilsäure $(OH)_2.C_6H_5O_4.NH(C_6H_5)$. Beim Behandeln mit Salzsäure in der älte entsteht aber daraus wieder einbasische Citranilsäure $C_{12}H_{11}NO_5$.

4. **Citrodianilsäure** $C_{18}H_{18}N_2O_5 = [NH(C_6H_5)]_2.C_6H_5O_4.OH$. *Bildung.* Beim Kochen n Citrodianil mit conc. Ammoniak (PEBAL). — Nadeln. Schmilzt bei 153°, dabei in itrodianil und Wasser zerfallend. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Geht im Erhitzen mit Anilin in Citranilid über. — $Ba(C_{18}H_{17}N_2O_5)_2$ (bei 80°). Amorpher iederschlag. — Ag.Ä. — Anilinsalz $(C_6H_7N).C_{18}H_{18}N_2O_5$. Blättchen.

Anilid der Schleimsäure $C_{18}H_{20}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Beim Ertzen von schleimsaurem Anilin auf 115—120°; beim Erhitzen von Schleimsäureester mit erschüssigem Anilin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 141). — Blättchen. Unlöslich in den gehnlichen Lösungsmitteln und in verd. Mineralsäuren.

Anilinderivate der Kohlensäure.

1. **Phenylharnstoff** $C_7H_8NO = NH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eindampfen nes Gemenges von Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat (HOFMANN, *A.* 57, 265); bei r Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf Anilin (HOFMANN, *A.* 70, 130); beim inleiten von Cyansäuredampf in trocknes Anilin (HOFMANN); aus Phenylcyanat $_6H_5.NCO$ und Anilin (HOFMANN, *A.* 74, 13). Bei der Einwirkung einer alkoholischen ösung von (3 Mol.) Anilin auf Knallquecksilber, in der Kälte, neben Diphenylguanidin TEINER, *B.* 8, 518). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Moleküle Harnstoff und nilin auf 150—170° (FLEISCHER, *B.* 9, 995). $CO(NH_2)_2 + C_6H_5(NH_2) = NHC_6H_5.CO.NH_2 + NH_3$. — Man vermischt äquivalente Mengen Kaliumcyanat und salzsaures Anilin (WEITH, *B.* 9, 820). — Nadeln. Monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1874, 798). Schmelzp.: 47° (STEINER). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in siedendem. Leicht löslich n Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung. Verindet sich nicht mit Salpetersäure oder Oxalsäure. Zerfällt beim Erhitzen auf 150° in CO_2, NH_3 und Diphenylharnstoff. $NH_2.CO.NH(C_6H_5) = CO(NC_6H_5.H)_2 + CO(NH_2)_2$ (HOFMANN; STEINER). Geht beim Erhitzen mit 1 Mol. Anilin auf 180—190° in Diphenylarnstoff über (WEITH).

m-**Nitrophenylharnstoff** $C_7H_7N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Bei ler Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf eine ätherische Lösung von m-Nitranilin HOFMANN, *A.* 67, 156; 70, 137). — Lange gelbe Nadeln (aus siedendem Wasser).

Dimethylamidophenylharnstoff $C_9H_{13}N_3O = N(CH_3)_2.NH.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylcyanat $C_6H_5N.CO$ und Dimethylhydrazin $N(CH_3)_2.NH_2$ (RENOUF, *B.* 13, 2172). — Doppelpyramiden. Schmelzp.: 108°. Zerfällt beim Erwärmen mit HCl in Phenylcyanat und Dimethylhydrazin.

Dimethylphenylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = N(CH_3)_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Benzollösung von Anilin mit Dimethylharnstoffchlorid $N(CH_3)_2.COCl$ MICHLER, ESCHERICH, *B.* 12, 1163). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylphenylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH(C_2H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Cyansäureäther und Anilin (WÜRTZ, *Bl.* [1862] 4, 203). — Kleine Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 99°.

Nitrosoäthylphenylharnstoff $C_9H_{11}N_3O_2 = N(NO)(C_2H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Aethylphenylharnstoff mit HCl und etwas überschüssigem Natriumnitrit und fällt mit Wasser (FISCHER, *A.* 199, 286). — **Monokline**

Prismen. Schmelzp.: 59,5°. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung, neben Aethylphenylharnstoff, eine kleine Menge Aethylphenylhydrazinharnstoff $NHC_6H_5.CO.N(NH_2)C_2H_5$. Letzterer zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in CO_2, Anilin und Aethylhydrazin $C_2H_5.NH.NH_2$.

Aethylphenylsemicarbazid $C_9H_{13}N_3O = NH(NHC_2H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Phenylcyanat verbindet sich, in Gegenwart von viel (10 Vol.) Aether, lebhaft mit Aethylhydrazin $C_2H_5.NH(NH_2)$ (E. FISCHER, *A.* 199, 295). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 111—112°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Leicht löslich in kalten verdünnten Säuren (Unterschied von Carbanilid) und daraus durch Alkalien fällbar. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Aethylhydrazin und Phenylcyanat. — Versetzt man eine neutrale, schwefelsaure Lösung von Aethylphenylsemicarbazid mit Natriumnitritlösung, so scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus, offenbar das Nitrosoderivat $NHC_6H_5.CO.NH.N(NO)C_2H_5$. Dasselbe wird von Alkalien sofort zerlegt unter Entwickelung von Stickstoff und Abscheidung von Anilin.

Allylphenylharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O = NH(C_3H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Allylphenyloxalylharnstoff mit Baryt (MALY, *Z.* 1869, 263). $CO\langle{N.C_3H_5 \atop N.C_6H_5}\rangle C_2O_2 + 2H_2O = CO.N_2(C_3H_5)(C_6H_5)H_2 + C_2H_2O_4$. — Nadeln. Schmelzp.: 96—97°.

Acetylphenylharnstoff $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylharnstoff oder Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid bei 100° (CREATH, *B.* 8, 1181). $CH_3(C_6H_5)_2N_3 + (C_2H_3O)_2O = NH(C_6H_5).CO.NH(C_2H_3O) + C_6H_5.NH(C_2H_3O)$ (Acetanilid). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183°.

Phenylhydantoïn $C_9H_8N_2O_2 = CO\langle{NH.CO \atop NC_6H_5.CH_2}\rangle$. *Bildung.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Phenylglycin und Harnstoff auf 150—160° (SCHWEBEL, *B.* 10, 2049). — *Darstellung.* Man lässt äquivalente Mengen von Kaliumcyanat, Ammoniumsulfat und Phenylglycin in wässriger Lösung einige Tage bei 40° stehen. Dann wird concentrirt und durch Alkohol das Kaliumsulfat abgeschieden. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol. Löst sich sehr leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Beim Kochen mit Baryt entsteht keine Phenylhydantoïnsäure.

Allylphenyloxalylharnstoff $C_{12}H_{10}N_2O_3 = CO\langle{NC_3H_5 \atop NC_6H_5}\rangle C_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Allylphenyloxalylthioharnstoff mit Silbernitrat in der Wärme (MALY, *Z.* 1869, 262). $CS\langle{NC_3H_5 \atop NC_6H_5}\rangle C_2O_2 + Ag_2O = CO\langle{NC_3H_5 \atop NC_6H_5}\rangle C_2O_2 + Ag_2S$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 167—168°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2. Zerfällt beim Behandeln mit Baryt in Oxalsäure und Allylphenylharnstoff.

2. **Diphenylharnstoff** $C_{13}H_{12}N_2O$. a. Symmetrischer (α-)Diphenylharnstoff (Carbanilid) $CO(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Phenylcyanat $CO.NC_6H_5$ und Anilin oder Wasser (HOFMANN, *A.* 74, 15); beim Erhitzen von Phenylharnstoff; aus Anilin und $COCl_2$ (HOFMANN, *A.* 70, 138); aus Thiocarbanilid und alkoholischem Kali (HOFMANN, *A.* 70, 148); beim Erhitzen von Cyanursäure mit überschüssigem Anilin auf 180° (CLAUS, *A.* 179, 126); beim Durchleiten von Acetanilid durch ein rothglühendes Rohr (NIETZKI). Aus Carbanilidsäureester $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ und Anilin bei 160° oder beim Kochen des Esters mit conc. Kalilauge (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 160). $2NH(C_6H_5).CO.OC_2H_5 + H_2O = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2C_2H_6O + CO_2$. Beim Erhitzen von Anilin mit Orthokohlensäureäthyläther $C(OC_2H_5)_4$ auf 280° (BENDER, *B.* 13, 699). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Harnstoff mit 3 Thln. Anilin auf 150—170° (BAEYER, *A.* 131, 252) oder besser: gleiche Moleküle Phenylharnstoff und Anilin werden auf 180—190° erhitzt (WEITH, *B.* 9, 821).

Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 235° (WEITH). Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, Anilin und Triphenylguanidin (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 585). — Wird von P_2O_5 in Anilin und Phenylcyanat gespalten. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140—150° werden 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Harnstoff gebildet. — Eine analoge Spaltung scheinen alle substituirten Harnstoffe zu erleiden (CLAUS, *B.* 9, 693).

Dimethylcarbanilid $C_{15}H_{16}N_2O = CO(N.CH_3.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Methylphenylharnstoffchlorid $Cl.CO.N(CH_3)(C_6H_5)$ mit Methylanilin und etwas Zinkstaub, oder beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak. $2Cl.CO.N(CH_3)(C_6H_5) + 2NH_3 = CO.(NCH_3.C_6H_5)_2 + CO(NH_2)_2 + 2HCl$ (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1166). —

onokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—121°; Siedep.: 350°. Unlöslich in 'asser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Diäthylcarbanilid $C_{17}H_{20}N_2O = CO(NC_6H_5.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ethylphenylharnstoffchlorid $COCl.N(C_6H_5.C_2H_5)$ (aus Aethylanilin und $CO.Cl_2$) mit ethylanilin auf 130° (MICHLER, *B.* 9, 712). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°. nlöslich in Wasser.

Acetylcarbanilid $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5.C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus iphenylguanidin und Essigsäureanhydrid bei 150° (CREATH, *B.* 8 1181). $CH_3(C_6H_5)_2N_3 + (C_2H_3O)_2O = CO.N_2(C_6H_5)_2.C_2H_3O.H + C_2H_3O.NH_2$. — Blätter (aus Wasser). chmelzp.: 115°.

Oxalylcarbanilid (Diphenylparabansäure) $C_{15}H_{10}N_2O_3 = CO(N.C_6H_5)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylguanidincyanür (oder Melanoximid) mit alkoholischer Salzsäure (HOFMANN, *J.* 1861, 529). $CH_3N_3(C_6H_5)_2.(CN)_2 + 3H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + 3NH_3$. Aus α-Triphenylguanidincyanür und alkoholischer Salzsäure. $C_{19}H_{17}N_3(CN)_2 + 3H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + C_6H_5.NH_2 + 2NH_3$ (HOFMANN, *B.* 3, 764). — Nadeln. Schmelzp.: 04° (HOFMANN, *B.* 2, 688). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. erfällt beim Sieden mit Kali in CO_2, Anilin und Oxalsäure.

Oxaluranilid $C_9H_8N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_2O_2.OH$ (?). *Bildung.* Beim Eritzen von Parabansäure mit Anilin (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 25). — Krystallulver. Unlöslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol.

Di-p-Chlorcarbanilid $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O = CO.(NH.C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Entsteht, eben mehreren anderen Körpern, bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische ösung von p-Chlorphenylthioharnstoff $CS(N.H.C_6H_4Cl)_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 1). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, Alkohol, CS_2 u. s. w. Verüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung oberhalb 270°, ohne zu schmelzen.

Di-p-Bromcarbanilid $C_{13}H_{10}Br_2N_2O = CO(NH.C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Beim Beandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_5)_2$ mit Brom; us p-Bromanilin und Harnstoff bei 150—170° (W. OTTO, *B.* 2, 409). — Kleine Prismen. chwer löslich in siedendem Alkohol. Beginnt bei 215—225° zu sublimiren, ohne vorher u schmelzen.

Tetrabromcarbanilid $C_{13}H_8Br_4N_2O = CO.(NH.C_6H_3Br_2)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylthioharnstoff $CS.(NH.C_6H_5)_2$ mit Alkohol und Brom bei 100° (OTTO, *B.* 2, 410). — Nadeln. chwer löslich. Sublimirt, ohne zu schmelzen.

Nitrocarbanilid $C_{13}H_{11}N_3O_3 = NH(C_6H_5).CO.NHC_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitrophenylthioharnstoff $NH.C_6H_5.CS.NH.C_6H_4(NO_2)_m$ und Bleioxyd (BRÜCKNER, *B.* , 1236). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°.

Di-m-Nitrocarbanilid $C_{13}H_{10}N_4O_5 = CO.[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung.* Aus dem ntsprechenden Thioharnstoff $CS.(NH.C_6H_4.NO_2)_2$ und PbO (BRÜCKNER). — Kleine gelbe Nadeln. Schmilzt über 100°.

Tetranitrocarbanilid $C_{13}H_8N_6O_9 = CO[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$, Diphenylguanidin oder Thiocarbanilid $CS(NH.C_6H_5)_2$ mit conc. Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 10, 690; FLEISCHER, NEMES, *B.* 10, 1295). Man löst diese Körper in kalter, conc. Salpetersäure und kocht dann so lange, als ich noch rothe Dämpfe entwickeln (LOSANITSCH, *B.* 11, 1541). — Gelbe Nadeln aus conc. Salpetersäure). Schmelzp.: über 200°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig öslich in Alkohol und Aether. Wird von Zinnchlorür zu Diamidocarbanilid $CO.(NH.C_6H_4.NH_2)_2$ reducirt. Verbindet sich mit Basen; löst sich daher in Kalkwasser und alkoholischem Ammoniak unter Bildung äußerst unbeständiger Salze. Nur beim Kochen von Tetranitrocarbanilid mit alkoholischem Kali wird ein grünes Krystallpulver des Kaliumsalzes $CO.[N.K.C_6H_3(NO_2)_2]_2$ erhalten. Säuren scheiden daraus wieder Tetranitrocarbanilid ab. Beim Kochen mit Wasser tritt Spaltung in K_2CO_3 und m-Dinitroanilin ein.

Dichlordinitrocarbanilid $C_{13}H_8Cl_2N_4O_5 = CO[NH.C_6H_3(NO_2)Cl]_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dichlordiphenylguanidin in Salpetersäure (LOSANITSCH, *Bl.* 32, 170). Gelbe Krystalltafeln. Schmelzp.: 208—210°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

b. Unsymmetrischer (β-)Diphenylharnstoff $NH_2.CO.N(C_6H_5)_2$. Leitet man $COCl_2$ in eine Lösung von Diphenylamin in Chloroform, so scheidet sich salzsaures Diphenylamin ab, während aus der Lösung Diphenylharnstoffchlorid $Cl.CO.N(C_6H_5)_2$ krystallisirt (MICHLER, *B.* 8, 1665; 9, 396 vrgl. GIRARD, WILM, *Bl.* 25, 251). Das Chlorid krystallisirt aus Alkohol in Blättchen; Schmelzp.: 85°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zerfällt es in Diphenylamin, HCl und CO_2. Erhitzt man es im Rohr auf 100° mit

alkoholischem Ammoniak, so resultirt β-Diphenylharnstoff. — Lange Krystallnadeln. Schmelzp.: 189°. Giebt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure eine blaue Lösung. Zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 150° oder bei der Destillation mit Kali in Diphenylamin, CO_2 und NH_3. — Bei der trocknen Destillation treten Cyansäure und Diphenylamin auf (MICHLER, *B.* 9, 715).

Diäthyldiphenylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = N(C_2H_5)_2.CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Harnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$ und Diäthylamin (MICHLER, *B.* 9, 711). — Kleine blättrige Krystalle. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol.

3. **Triphenylharnstoff** $C_{19}H_{16}N_2O = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylharnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$, in Chloroform gelöst, und Anilin bei 130° (MICHLER, *B.* 9, 398). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Wird durch festes Kali in CO_2, Anilin und Diphenylamin gespalten. Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entstehen Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ und Diphenylamin. — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Carbanil $CO.NC_6H_5$ und Diphenylamin (MICHLER, *B.* 9, 715).

Aethyltriphenylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O = N(C_2H_5.C_6H_5).CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Harnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$ und Aethylanilin bei 130° (MICHLER, *B.* 9, 712). — Kleine Nadeln.

4. **Tetraphenylharnstoff** $C_{25}H_{20}N_2O = N(C_6H_5)_2.CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylharnstoffchlorid $Cl.CO.N(C_6H_5)_2$ und (2 Mol.) Diphenylamin bei 200—220° (MICHLER, *B.* 9, 710). — *Darstellung.* Man erhitzt einige Minuten lang Diphenylharnstoffchlorid und Diphenylamin unter Zusatz von etwas Zinkstaub (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1166). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) bei 250° glatt in CO_2 und Diphenylamin.

5. **Carbanil** (Phenylcyanat) $C_7H_5NO = C_6H_5.N.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Oxamelanil $C_{15}H_{11}N_3O_2$ (HOFMANN, *A.* 74, 9); bei der Destillation des Oxanilids $C_2O_2(NH.C_6H_5)_2$ für sich oder besser mit P_2O_5 (HOFMANN, *A.* 74, 33); aus Carbanilid und P_2O_5 (HOFMANN, *J.* 1858, 348). — *Darstellung.* Man destillirt Carbanilsäureester mit P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 3, 655). $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5 = CO.NC_6H_5 + C_2H_5.OH$. — Stark riechende und heftig zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: 163°. Spec. Gew. = 1,092 bei 15°. Dampfdichte = 4,09 (ber. = 4,13). Zerfällt durch Wasser in CO_2 und Carbanilid. Verbindet sich mit Alkohol zu Carbanilidsäureester, mit Ammoniak, Anilin u. s. w. zu substituirten Harnstoffen.

Diphenyldicyanat $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Carbanil mit einigen Tropfen Triäthylphosphin in Berührung, wandelt sich in eine polymere Modifikation um (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 57). — Kleine, quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (HOFMANN, *B.* 4, 246). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Weingeist. Geht beim Erhitzen wieder in Carbanil über. Verbindet sich beim Kochen mit Alkohol zu Diphenylallophansäureester. Verbindet sich mit Phenol bei 150° zu carbanilsaurem Phenyl $CO\langle{}^{NH.C_6H_5}_{OC_6H_5}$. Alkoholisches Ammoniak erzeugt sofort Diphenylbiuret, mit Anilin entsteht Triphenylbiuret.

Phenylcyanurat $C_{21}H_{15}N_3O_3 = (C_6H_5.OCN)_3$. *Bildung.* Man leitet Chlorcyan in eine Lösung von Natriumphenylat in absolutem Alkohol, filtrirt vom Kochsalz ab und fällt die Lösung mit Wasser. Das gefällte Oel wird destillirt, bis ein Tropfen des Rückstandes erstarrt (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 275). — Lange feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224°. Fast unlöslich in Wasser und Aether. Löslich in Benzol.

Phenylisocyanurat $(C_6H_5.N.CO)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Triphenylmelamin mit Alkohol und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 3, 268). $(C_6H_5.CN.NH)_3 + 3H_2O = (C_6H_5N.CO)_3 + 3NH_3$. — Prismen. Schmelzp.: 264°. Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Verflüchtigt sich zum gröfsten Theil unzersetzt.

p-Bromphenylcyanat $CO.N.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus dem p-Bromcarbanilidsäureäthylester mit P_2O_5 (DENNSTEDT, *B.* 13, 228). — Schmelzp.: 39°; Siedep.: 226°. Leicht löslich in Aether.

Di-p-Bromphenyldicyanat $(CO.N.C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Beim Berühren von p-Bromphenylcyanat mit Triäthylphosphin (DENNSTEDT). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 199°. Wenig löslich in kochendem, absolutem Aether. Wandelt sich bei längerem Kochen mit Alkohol in Dibromphenylallophansäureester um. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Dibromphenylbiuret.

6. **Carbanilsäure** $C_7H_7NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2H$. Die freie Säure ist nicht bekannt

existiren nur die Ester derselben. Man erhält Letztere bei der Einwirkung von Anilin f Chlorameisensäureester oder beim Zusammenbringen von Carbanil mit Alkoholen.

Aethylester $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5.C_7H_6NO_2$. Entsteht auch aus Cyanameisensäureester d Anilin bei 100° (WEDDIGE). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 51,5—52°. (WILM, 'ISCHIN, *A.* 147, 157). Siedet bei 237—238° unter geringer Zersetzung in Carbanil d Alkohol (HOFMANN, *B.* 3, 654). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in lkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in CO_2, Alkohol und Anilin. eim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, entstehen Harnstoff und Anilin. Beim Erhitzen it Anilin auf 160° wird Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ gebildet. P_2O_5 spaltet in Alkohol d Carbanil. Bei der Destillation von nicht völlig gereinigtem Carbanilsäureester erhielt HIFF (*B.* 3, 649) im Destillat: Carbanilid, cyanursaures Phenyl und Triphenylbiuret chmelzp.: 105°).

Propylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_7H_6NO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 57—59° (RÖMER, 6, 1103).

Isobutylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_4H_9.C_7H_6NO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 80°. Siedet unter ringer Zersetzung bei 216°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

p-**Bromcarbanilsäuremethylester** $C_8H_8BrNO_2 = NH(C_6H_4Br.).CO_2.CH_3$. Nadeln. hmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (DENNSTEDT, *B.* 13, 229).

Aethylester $C_9H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_4Br.).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenureäthylester und p-Bromanilin (DENNSTEDT). — Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. Unlöslich Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

o-**Nitrocarbanilsäureäthylester** $C_9H_{10}N_2O_4 = NH[C_6H_4(NO_2)].CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* im Kochen von in Chloroform gelöstem o-Nitranilin mit Chlorameisensäureester (RUDOLPH, 12, 1295). — Schwefelgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58°.

Dinitrocarbanilsäureäthylester $C_9H_9N_3O_6 = NH[C_6H_3(NO_2)_2].CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* s Thiocarbanilsäureester $NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5$ und conc. Salpetersäure (LOSANITSCH, 10, 691). — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Methylphenylharnstoffchlorid $C_8H_8ClNO = Cl.CO.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Beim nleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Methylanilin (MICHLER, ZIMMERMANN, 12, 1165). — Quadratische Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol). Schmelzp.: °; Siedep.: 280°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylcarbaminsäureäthylester $C_{15}H_{15}NO_2 = N(C_6H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus ilorameisenester und Diphenylamin (MERZ, WEITH, *B.* 5, 284). — Prismen (aus Ligroïn). hmelzp.: 72°.

Chlorid $N(C_6H_5)_2.CO.Cl$ — s. S. 909.

7. **Diphenylallophansäure** $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO_2H$. Die Ester eser Säure entstehen beim Behandeln von Diphenyldicyanat $(C_6H_5.NCO)_2$ mit Alkoholen IOFMANN, *B.* 4, 246).

Methylester $C_{15}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C_{14}H_{11}N_2O_3$. Schwerlösliche Krystallnadeln. chmelzp.: 231°.

Aethylester $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_2H_5.C_{14}H_{11}N_2O_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 98°. Unslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Spaltet sich bei der Destillation in Alkohol nd Diphenyldicyanat.

Isoamylester $C_{19}H_{22}N_2O_3 = C_5H_{11}.C_{14}H_{11}N_2O_3$. Krystalle. Schmelzp.: 58°. Leicht slich in Alkohol und Aether.

Dibromdiphenylallophansäureäthylester $C_{16}H_{14}Br_2N_2O_3 = NH.C_6H_4Br.CO.(C_6H_4Br).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Di-p-Bromphenyldicyanat $(CO.NC_6H_4Br)_2$ it Alkohol (DENNSTEDT, *B.* 13, 229). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 153°. Ziemlich slich in Alkohol und Aether. Geht bei längerer Berührung mit Alkohol in p-Bromrbanilsäureester $NH.C_6H_4Br.CO_2.C_2H_5$ über.

Thiophenylallophansäure-Isoamylester $C_{19}H_{22}N_2SO_2 = CO.N_2H(C_6H_5)_2.CO.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Diphenyldicyanat und Isoamylmercaptan bei 160° (HOFMANN). Lange Nadeln. Geruchlos. Schmelzp.: 70°.

Phenylbiuret $C_8H_9N_3O_2 = NH_2.CO.NH.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylrnstoff $NH_2.CO.NH(C_6H_5)$ und PCl_5 (WEITH, *B.* 10, 1744). — Krystalle. Schwer löslich Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Diphenylbiuret $C_{14}H_{13}N_3O_2$. a. α-**Diphenylbiuret** $NH(C_6H_5).CO.NH.CO.NH(C_6H_5)$. *ldung.* Bei längerem Sieden von Allophansäureäthylester oder Biuret mit Anilin OFMANN, *B.* 4, 265); aus Thioallophansäureester und Anilin (PEITZSCH, SALOMON, *J. pr.* 7, 477). — Krystalle. Schmelzp,: 210°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt beim berleiten von Salzsäuregas in Carbanil, Anilin und Cyansäure (?). $NH(C_6H_5).CO.NH.CO.NH.C_6H_5 = C_6H_5.NCO + C_6H_5.NH_2 + HNCO$. — Beim Erhitzen mit Anilin wird banilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ gebildet.

b. β-Diphenylbiuret $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Diphenyldicyanat mit alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 4, 250). — Prismen. Schmelzp.: 165°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Verbindet sich mit Anilin zu Carbanilid. Beim Ueberleiten von Salzsäuregas tritt Spaltung in Carbanil und Ammoniak ein. $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH_2 = 2C_6H_5.NCO + NH_3$.

Dibromdiphenylbiuret $C_{14}H_{11}Br_2N_3O_2 = NH.C_6H_4Br.CO.NH.CO.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus Di-p-Bromphenyldicyanat $(CO.NC_6H_4Br)_2$ und alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (DENNSTEDT, *B.* 13, 230). — Fest. Beginnt bei 240° zu sublimiren, ohne zu schmelzen. Zersetzt sich bei 280° unter Schwärzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem und in Aether.

Triphenylbiuret $C_{20}H_{17}N_3O_2$. a. α-Triphenylbiuret $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch längere Digestion von Diphenyldicyanat mit Anilin bei 100° (HOFMANN, *B.* 4, 250). — Prismen. Schmelzp.: 147°. Geht beim Sieden mit Anilin in Carbanilid über.

b. β-Triphenylbiuret. *Bildung.* Entsteht bei der Destillation von rohem Carbanilsäureäthylester (SCHIFF, *B.* 3, 651). — Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Anilinderivate der geschwefelten Kohlensäure.

8. **Phenylthioharnstoff** (Phenylsulfocarbamid) $C_7H_8N_2S = NH_2.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Ammoniak (HOFMANN, *J.* 1858, 349); beim Kochen von Rhodanammonium mit Anilin (SCHIFF, *A.* 148, 338); beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung von Cyananilid $CN.NH(C_6H_5)$ WEITH, *B.* 9, 819). — *Darstellung.* Ein Gemenge von Rhodanammonium und salzsaurem Anilin wird auf 100° erhitzt, dann zur Trockne verdampft und durch kaltes Wasser der Salmiak ausgezogen (CLERMONT, *B.* 9, 446; vrgl. LIEBERMANN, *A.* 207, 122). Hierbei tritt die Umwandlung des Rhodananilins im Momente des Freiwerdens ein. Fertig gebildetes Rhodananilin geht selbst bei 190° nicht in Phenylthioharnstoff über (CLERMONT, *B.* 10, 494). — Nadeln. Schmelzp.: 154° (C.). 100 Thle. Wasser von 18° lösen 0,26 Thle. und bei 100° 5,93 Thle.; 100 Thle. Alkohol lösen bei 16° 5,59 Thle. und bei Siedehitze 67,97 Thle. (C.). Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Schmeckt äußerst bitter. Zerfällt, für sich im Rohr auf 180° erhitzt, in Thiocarbanilid, Rhodanammonium, NH_3, $(NH_4)HS$, Anilin. — Ammoniak bildet bei 130—140° Rhodanammonium und Anilin. Beim Erwärmen mit Silberlösung oder Eisenchlorid entsteht Carbanilid. Bleioxyd erzeugt Cyananilid. — $(C_7H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ (HOFMANN).

p-Bromphenylthioharnstoff $C_7H_7BrN_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylsenföl $CS.NC_6H_4Br$ und alkoholischem Ammoniak (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Nadeln. Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylphenylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und in Aether gelöstem Aethylamin oder aus Anilin und Aethylsenföl (in Aether gelöst) (WEITH, *B.* 8, 1524). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 99,5°. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 200° in CO_2, H_2S, Aethylamin und Anilin. Beim Kochen mit Anilin werden Aethylamin und Thiocarbanilid gebildet.

Aethylphenylthiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5.NH.CS.N_2H_2(C_2H_5)$. *Bildung.* Durch Zusammengießen concentrirter, alkoholischer Lösungen von Phenylsenföl und Aethylhydrazin $C_2H_5.NH(NH_2)$ (E. FISCHER, *A.* 199, 296). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Wird beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Aethylhydrazin und Phenylsenföl gespalten.

Phenyloktylthioharnstoff $C_{15}H_{24}N_2S = NH(C_8H_{17}).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Anilin und Oktylsenföl (aus sekundärem Oktylalkohol bereitet) (JAHN, *B.* 8, 804). — Nadeln. Schmelzp.: 52—53°.

Allylphenylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Anilin und Senföl (ZININ, *A.* 84, 348) oder aus Allylamin und Phenylsenföl (WEITH, *B.* 8, 1529). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 98° (W.). Eine bei 16° gesättigte alkoholische Lösung hält 41,5% an Thioharnstoff (W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Mit Bleioxyd entsteht Allylcyanilid.

Cyanür $C_{10}H_{12}N_2S.(CN)_2$. *Bildung.* Man leitet Cyangas in eine alkoholische Lösung von Allylphenylthioharnstoff und fällt dann mit Wasser (MALY, *Z.* 1869, 261). — Feine Krystalle. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure in NH_3 und Allylphenyloxalylthioharnstoff.

Acetylphenylthioharnstoff $C_9H_{10}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Rhodanacetyl mit Anilin (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 318). Beim Erhitzen des Körpers $C_{22}H_{31}N_5O_2S_2$ (aus Phenylsenföl und Aldehyd-

ammoniak) mit Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 9, 570). — Dünne Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 169—170° (M.); 173° (S.). Kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Wird von Kali und Schwefelsäure rasch zersetzt. Verbindet sich mit 1 Mol. Haloïdsäure.

$C_9H_{10}N_2SO.HBr$ entsteht beim Lösen von Acetylphenylthioharnstoff in Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 126°). — Große Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Das salzsaure Salz ist viel unbeständiger.

Oxalylallylphenylthioharnstoff $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = CS\langle{}^{N(C_3H_5)}_{N(C_6H_5)}\rangle C_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Allylphenylthioharnstoffcyanür mit verd. Schwefelsäure (MALY, *Z.* 1869, 261). $(NH.C_6H_5).CS(NH.C_3H_5).(CN)_2 + H_2SO_4 + 2H_2O = C_{12}H_{10}N_2SO_2 + (NH_4)_2SO_4$. — Citronengelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. Löslich in Alkalien. Zerfällt mit Baryt in Oxalsäure und Allylphenylthioharnstoff. Beim Behandeln mit einer alkoholischen Silberlösung ensteht Oxalylallylphenylharnstoff.

9. **Thiocarbanilid** (Sulfocarbanilid, s-Diphenylthioharnstoff) $C_{13}H_{12}N_2S = CS(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Anilin mit CS_2 und Alkohol; beim Destilliren von Rhodananilin, neben Rhodanammonium (u. s. w.) (HOFMANN, *A.* 70, 142). $2C_6H_5.NH_2.CNSH = CS(NHC_6H_5)_2 + NH_4.CNS$. Beim Destilliren eines Gemenges von Anilin, Rhodankalium und Schwefelsäure (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 39). $C_6H_5.NH_2 + CNSH = CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_3$. — Bei der Einwirkung von Schwefel auf ein Gemenge von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali, wobei zunächst Isocyanphenyl ensteht (WEITH, *B.* 6, 210). $C_6H_5.NC + C_6H_5.NH_2 + S = CS(NH.C_6H_5)_2$. Eine kleine Menge Thiocarbanilid entsteht beim Erhitzen von Phenylthiourethan mit Alkohol und wenig Salzsäure auf 150—160° (LIEBERMANN, *B.* 207, 139). $2NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 = CS(NH.C_6H_5)_2 + CS(OC_2H_5)_2$. — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang Anilin mit Alkohol, (1 Mol.) Aetzkali und überschüssigem CS_2, gießt das Gemenge in salzsäurehaltiges Wasser und kocht den Alkohol weg (WEITH, *B.* 6, 967). — Man kocht die Verbindung $C_2S_3(NH_4.N.C_6H_5)_2$ (S. 916) mit Wasser (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 143).

Blättchen. Schmelzp.: 144° (W.). Spec. Gew. = 1,3205 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 613). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren (selbst CO_2) fällbar (RATHKE, *B.* 12, 772). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in H_2S, CS_2 und Triphenylguanidin. Beim Kochen mit conc. Salzsäure tritt Spaltung in Phenylsenföl und Anilin ein (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 584). Kocht man längere Zeit, so werden daneben CS_2, Triphenylguanidin und Carbanilid (RATHKE) gebildet. Beim Ueberleiten von H_2S bei 160—170° über Thiocarbanilid tritt quantitative Zerlegung in Anilin und CS_2 ein (WEITH, *B.* 7, 1304). $CS(NH.C_6H_5)_2 + H_2S = CS_2 + 2C_6H_5.NH_2$. — Lässt man HgO auf eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid einwirken, so entsteht Carbanilid (HOFMANN), wendet man aber dabei eine Benzollösung von Thiocarbanilid an, so resultirt Diphenylcarbimid (WEITH). — Jod, in eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid eingetragen, erzeugt Phenylsenföl und Triphenylguanidin.

Dichlordiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}Cl_2N_2S = CS(NH.C_6H_4Cl)_2$. 1. o-Dichlordiphenylthioharnstoff. Schmelzp.: 145—146° (P. MEYER, *B.* 13, 14).

2. m-Dichlordiphenylthioharnstoff Schmelzp.: 121—122° (P. MEYER).

3. p-Dichlordiphenylthioharnstoff. *Bildung.* Beim Kochen von p-Chloranilin mit CS_2 und Alkohol (LOSANITSCH, *B.* 5, 156). — Nadeln. Schmelzp.: 168°. 1000 Thle. CS_2 von 13,7° lösen 0,264 Thle.; 1000 Thle. Alkohol (von 91,4%) lösen bei 13,7° 6,29 Thle. (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 47). Bei der Einwirkung von Jod auf eine Lösung des Körpers in absolutem Alkohol entstehen p-Dichlorphenylharnstoff, Tri-p-Chlortriphenylguanidin, p-Chlorphenylsenföl und das Thiourethan $NH.(C_6H_4Cl).CS.OC_2H_5$.

p-Bromdiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{11}BrN_2S = NH.C_6H_4Br.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylsenföl $CS.NC_6H_4Br$ und Anilin (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Nadeln. Schmelzp.: 158°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem und in Aether.

p-Dibromdiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}Br_2N_2S = CS(NH.C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin, CS_2 und Alkohol (OTTO, *B.* 2, 409), unter Zusatz von etwas Natronlauge (DENNSTEDT, *B.* 13, 230). — Lange Säulen. Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

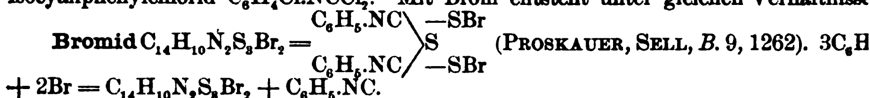
p-Dijodidphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}J_2N_2S = CS(NH.C_6H_4J)_2$. *Bildung.* Aus Jodanilin, CS_2 und Alkohol (LOSANITSCH, *B.* 5, 157). — Schmelzp.: 173°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

m-Nitrodiphenyldithioharnstoff $C_{13}H_{11}N_3SO_2$ = $NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4($ *Bildung.* Aus m-Nitranilin und Phenylsenföl bei 100° BRÜCKNER, *B.* 7, 123 Kleine Nadeln oder gelbe Krusten. Schmelzp.: 145°.

m-Dinitrodiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}N_4SO_4$ = $CS.[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bil* Aus m-Nitranilin, Alkohol, CS_2 und (1 Mol.) Kali (BRÜCKNER). — Kleine gelbe N Schmelzp.: 160—161° (BRÜCKNER, *B.* 6, 1103).

10. **Thiocarbanil** (Phenylsenföl) C_7H_5NS = $C_6H_5.NCS$. *Bildung.* Aus Thi anilid und P_2O_5 (HOFMANN, *J.* 1858, 349); beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Salzsäure (WEITH, MERZ, *Z.* 1869, 589); aus Thiocarbonylchlorid $CS.Cl_2$ und . (RATHKE, *B.* 3, 861); beim Erhitzen von Isocyanphenyl mit Schwefel (WEITH, *B.* 6 Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thiocarbanilid mit Jod, nebe phenylguanidin (HOFMANN, *B.* 2, 453) und Anilin (RUDNEW, *Ж.* 10, 184). $3CS.(NH($ $+ 2J = 2C_6H_5.NCS + CH_2(C_6H_5)_3N_3.HJ + C_6H_5.NH_2.HJ + S$. Um die Bildun Nebenprodukten (Carbanilid u. s. w.) zu vermeiden, wendet man am besten eine Be lösung von Thiocarbanilid an (RUDNEW).

Nach Senföl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 222°; spec. Gew. = 1,135 bei (HOFMANN). Verbindet sich direkt mit Ammoniak und Basen zu substituirten harnstoffen. Alkoholisches Kali erzeugt Thiocarbanilid und dann Carbanilid. Erhitzen mit Alkoholen entstehen Thiocarbanilsäureester (HOFMANN, *B.* 3, 772). K pulver entzieht dem Phenylsenföle bei 200° Schwefel und erzeugt Benzonitril C_6I (WEITH, *B.* 6, 212). Salzsäuregas in eine Lösung von Phenylsenföl in absol. Al (oder in Isobutylalkohol) geleitet, spaltet Anilin ab (PINNER, *B.* 14, 1083). C_6H_5 $+ H_2O = C_6H_5.NH_2 + CSO$. Schwefelwasserstoff wirkt schon bei gewöhnlicher peratur, unter Bildung von CS_2 und Thiocarbanilid. $2C_6H_5N.CS + H_2S = CS(NH.($ $+ CS_2$ (PROSKAUER, SELL, *B.* 9, 1266). — Beim Erhitzen mit Eisessig auf 130° ent CO_2, H_2S und Diacetanilid $C_6H_5.N(C_2H_3O)_2$ (HOFMANN). Nach CLAUS u. VÖLT (*B.* 14, 445) sollen hierbei Acetanilid und COS entstehen. — Verbindet sich mit S $C_6H_4\langle{}^{NH.CS}_{SO_2.O}$ (MAGATTI, *B.* 11, 2267). — Beim Erhitzen mit PCl_5 im Rohr au entstehen Isocyanphenylchlorid, das Thioanhydroderivat $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CCl$ und daneben und $PSCl_3$ (HOFMANN, *B.* 12, 1127). Chlor in eine Chloroformlösung von Phenyl geleitet, erzeugt Isocyanphenylchlorid $C_6H_5.NCCl_2$ (s. Isocyanphenyl), neben wenig p- isocyanphenylchlorid $C_6H_4Cl.NCCl_2$. Mit Brom entsteht unter gleichen Verhältnisse



Bromid $C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2$ = $C_6H_5.NC\langle{}^{-SBr}\rangle S$ / $C_6H_5.NC\langle{}^{-SBr}$ (PROSKAUER, SELL, *B.* 9, 1262). $3C_6H$ $+ 2Br = C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 + C_6H_5.NC$.

Tief orrangerrothe krystallinische Masse. In $CHCl_3$ sehr schwer löslich. Wir Wasser, Alkohol und Essigsäure rasch zersetzt. — Beim Kochen des Bromids mit W ensteht eine **Base** $C_6H_5.NO$. $C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 + 5H_2O = C_6H_5NO + C_6H_5.NH_2 + 2H$ $3H_2S + 2CO_2$. Die Base krystallisirt aus wässrigem Alkohol in langen Nadeln. Schm 156°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. — Kocht man das B mit Alkohol oder mit Essigsäure, so werden gelbe Krystallnadeln $C_{14}H_{10}N_2S_2$ erh neben der Base C_6H_5NO. Dieselben schmelzen bei 152°, sind in Wasser unlöslich, sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol.

Chlorphenylsenföl C_7H_4ClNS = $C_6H_4Cl.NCS$. 1. o-Chlorphenylsenföl. talle. Schmelzp.: 44—45°; Siedep.: 249—250° (P. MEYER, *B.* 13, 14).

2. m-Chlorphenylsenföl. Flüssig. Siedep.: 249—250° (P. MEYER).

3. p-Chlorphenylsenföl. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen L von p-Dichlordiphenylthioharnstoff $CS.(NH.C_6H_4Cl)_2$ mit Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, — Lange Nadeln. Schmelzp.: 45—47° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 51). Schm 44,5°; Siedep.: 249—250° (MEYER, *B.* 13, 13). Zerfällt beim Erhitzen mit Säu p-Chloranilin, CO_2 und H_2S (HOFMANN, *B.* 12, 1128).

p-Bromphenylsenföl $C_6H_4Br.N.CS$. *Bildung.* Aus p-Dibromdiphenylthi stoff und conc. Salzsäure bei 150—160° (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 716). — Kry Schmelzp.: 60—61°.

p-Jodphenylsenföl $C_6H_4J.N.CS$. *Bildung.* Aus p-Dijoddiphenylthioharnst alkoholischer Lösung) und Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, 158). — Krystalle. Schmelzp

11. **Rhodanphenyl** $C_6H_5.S.CN$. *Bildung.* Aus Rhodanwasserstoffsäure und sch saurem Diazobenzol. $C_6H_5.NN.SO_4H + HSCN = C_6H_5.S.CN + N_2 + H_2S$; beim leiten von Chlorcyan in mit Alkohol angerührtes Thiophenolblei (BILLETER, *B.* 7,

$(C_6H_5.S)_2Pb + 2CN.Cl = 2C_6H_5.S.CN + PbCl_2$. — Flüssig. Siedep.: 231° (cor.). Spec. Gew. = 1,155 bei 17,5°. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 180—200° in CO_2, NH_3 und Thiophenol $C_6H_5.SH$. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entstehen sofort Rhodankalium und Thiophenol.

12. **Thiocarbanilsäureäthylester** (Phenylthiourethan, Xanthogenanilid) $C_9H_{11}NSO = NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 = NC_6H_5:C(SH).OC_2H_5$ (?). *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Alkohol bei 110—115° (HOFMANN, *B.* 2, 120; *B.* 3, 772) oder aus Phenylsenföl und alkoholischem Kali (R. SCHIFF, *B.* 9, 1316). Aus Aethyldioxysulfocarbonat $(C_2H_5.CS_2O)_2$ und Anilin (HOFMANN). $(C_2H_5.CS_2O)_2 + 3C_6H_5.NH_2 = C_2H_5O.CS.NH(C_6H_5) + CS(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_6O + H_2S + S$.

Trikline Säulen. Schmelzp.: 71—72° (LIEBERMANN, *A.* 207, 145). Verhält sich wie eine schwache Säure. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar; wird aus der Lösung in Barytwasser durch CO_2 gefällt. Unlöslich in Soda. Zerfällt bei der Destillation theilweise in Alkohol und Phenylsenföl. Diese Spaltung erfolgt vollständiger beim Behandeln mit P_2O_5, wobei aber stets auch Phenylcyanat $C_6H_5.N.CO$ gebildet wird. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 200° tritt Spaltung in Alkohol, Anilin, CO_2 und H_2S ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° werden Anilin, H_2S u. s. w. gebildet (LIEBERMANN).

$(C_2H_5.C_7H_5NSO)_2Hg$. Entsteht beim Auflösen von HgO in einer alkoholischen Lösung von Phenylthiourethan (STEPHANOWITZ, *B.* 7, 692). — Tafeln. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Aether. Vermischt man eine alkoholische Lösung des Salzes mit alkoholischer Silbernitratlösung, so fällt ein krystallinischer Niederschlag des Doppelsalzes $Hg(C_9H_{10}SO)_2 + AgNO_3$ aus. — $C_9H_{11}NSO.HgCl_2$. Nadeln (LIEBERMANN). — $(C_9H_{10}NSO)_2Pb + 2H_2O$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Esters durch Bleiessig in kleinen Nädelchen gefällt (LIEBERMANN). — $C_9H_{10}NSO.Ag = C_6H_5.N.C(OC_2H_5)SAg$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phenylthiourethan mit einer ammoniakalischen, alkoholhaltigen Silberlösung als flockiger Niederschlag erhalten, der bald krystallinisch wird (L.).

Aether des Phenylthiourethans. Aus den Salzen des Phenylthiourethans können durch Behandeln mit Alkyljodiden Aether dargestellt werden. Diese Aether entstehen aber nicht bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf freies Phenylthiourethan (LIEBERMANN). — Die Aether sieden nicht ganz unzersetzt. Sie lösen sich in conc. Salzsäure und werden daraus durch Wasser gefällt. Erhitzt man sie mit der Säure, so entweichen Alkylchloride und Phenylthiourethan wird zurückgebildet. $N(C_6H_5):C(SC_2H_5).OC_2H_5 + HCl = N(C_6H_5):C(SH).OC_2H_5 + C_2H_5Cl$. — Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° werden die Aether in Anilin und Thiokohlensäureester gespalten. $N(C_6H_5):C(SC_2H_5).OC_2H_5 + H_2O = NH_2(C_6H_5) + C_2H_5O.CO.SC_2H_5$. — Heiße Kalilauge zerlegt die Aether in Mercaptane, CO_2 und Carbanilid. $2N(C_6H_5).C(SC_2H_5).OC_2H_5 + 3H_2O = 2C_2H_6S + 2C_2H_6O + CO_2 + CO(NH.C_6H_5)_2$. — Beim Erhitzen mit Alkohol und Anilin auf 160° entstehen Mercaptane und Carbanilid. $N(C_6H_5).C(SCH_3).OC_2H_5 + C_6H_5.NH_2 + H_2O = CH_3(SH) + CO(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_6O$. Auch mit alkoholischem Ammoniak entstehen bei 160° Mercaptane.

Methyläther $C_{10}H_{13}NSO = C_6H_5.N.C\langle{}^{OC_2H_5}_{SCH_3}$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl bei 100° oder einfacher durch Kochen von Phenylthiourethan mit verd. Kalilauge und CH_3J (LIEBERMANN). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 260—265°. Liefert ein Platindoppelsalz.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NSO = C_6H_5.N.C\langle{}^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$. *Darstellung.* Man kocht 4 Stunden lang ein Gemisch von 25 g Phenylthiouretan, 10 g KHO, 60 g H_2O und 30 g $C_2H_5.J$ (LIEBERMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 29,5—30,5°; siedet nicht ganz unzersetzt bei 278—280° (corr.). Ungemein leicht löslich in Alkohol.

Phenylurethansulfid $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2 = C_6H_5.N:C(OC_2H_5).S.S.C(OC_2H_5):N.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Uebergießen des Silbersalzes mit alkoholischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 207, 159). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Das freie Phenylthiourethan wird von warmer alkoholischer Jodlösung nur schwer angegriffen; dabei wird Schwefel gefällt aber kein Phenylurethansulfid gebildet.

p-Chlorphenylthiourethan $C_9H_{10}ClNSO = C_2H_5O.CS.NH.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von p-Dichlordiphenylthioharnstoff oder aus p-Chlorphenylsenföl und Alkohol bei 140° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 52). — Nadeln. Schmelzp.: 102,5°. Siedet nicht ohne Zersetzung. Giebt mit P_2O_5 p-Chlorphenylsenföl.

p-Bromphenylthiourethan $C_9H_{10}BrNSO = C_2H_5.O.CS.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylsenföl $CS.NC_6H_4Br$ und absolutem Alkohol bei 120° (DENNSTEDT,

B. 13, 231). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, leicht lö in Alkohol und Aether.

Thiocarbanilsäure-Isobutylester $C_{11}H_{15}NSO = C_4H_9.C_7H_6NSO$. *Bildung.* Vermischen einer ätherischen Lösung von Isobutyldioxysulfocarbonat $(C_4H_9.CS_2O)_2$ mit A in der Kälte (MYLIUS, *B.* 5, 977). — Krystalle. Schmelzp.: 75°.

13. **Dithiocarbanilsäure** $C_7H_7NS_2 = NH(C_6H_5).CS.SH$. *Bildung.* Das Kalium $K.C_7H_6NS_2.C_7H_7NS_2 + 14H_2O$ entsteht beim Kochen gleicher Moleküle Kaliumxanthog und Anilin mit Alkohol (RATHKE, *B.* 11, 958). $C_2H_5O.CS.SK + C_6H_5.NH_2 = C_2H_6 + NH(C_6H_5).CS.SK$. Daneben bildet sich Thiocarbanilid, das beim Concentriren Flüssigkeit zunächst auskrystallisirt. — Das Kaliumsalz bildet goldgelbe, monokline Krys Es schmilzt bei 60—70° und erzeugt bei weiterem Erhitzen Thiocarbanilid. Kupfervi bewirkt in seiner wässrigen Lösung einen schwarzen Niederschlag, der bei vorsichti Erwärmen gelb wird. Beim Kochen tritt Spaltung in CuS und Phenylsenföl ein. — l Kochen des Kaliumsalzes mit Wasser treten Phenylsenföl und Thiocarbanilid auf. freie Säure existirt nicht: beim Versetzen des Kaliumsalzes mit Salzsäure werden und Anilin gebildet.

Aethylester $C_9H_{11}NS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl Mercaptan (HOFMANN, *B.* 2, 120). — Krystalle. Schmelzp.: 56°. Unlöslich in Wa Löslich in Alkohol und Aether.

p-Bromdithiocarbanilsäureester $C_9H_{10}BrNS_2 = NH(C_6H_4Br).CS_2.C_2H_5$. *dung.* Aus p-Bromphenylsenföl und Mercaptan bei 140° (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Mil kopische Krystalle. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

14. **Phenylammoniumthiuramsulfür** $C_{14}H_{18}N_4S_3 = \begin{matrix} NH(N.C_6H_5.H_2).CS \\ NH(N.C_6H_5.H_2).CS \end{matrix} \!\!>\! S$. *Bild* Scheidet sich beim Mischen von Anilin mit CS_2 und NH_3 aus (HLASIWETZ, KACH *A.* 166, 142). $2C_6H_5.NH_2 + 2CS_2 + 2NH_3 = C_{14}H_{18}N_4S_3 + H_2S$. — Krystalle. Ziem zersetzlich. Zerfällt beim Kochen mit Wasser glatt in Thiocarbanilid, CS_2 und N $C_{14}H_{18}N_4S_3 = CS(NH.C_6H_5)_2 + CS_2 + 2NH_3$.

15. **Thiophenylbiuret** $C_8H_9N_3S_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.CS.NH_2$ (?). *Bildung.* Beim hitzen von Anilin mit Persulfocyansäure (GLUTZ, *A.* 154, 44). $C_2H_2N_2S_3 + C_6H_5.NH_2 = C_8H_9N_3S_2 + S$. — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wa leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether. Löst sich in Alkalien. Verbindet mit Säuren. — $C_8H_9N_3S_2.HCl$. *Darstellung.* Man löst Thiophenylbiuret in verdü Eisenchloridlösung unter Erwärmen. — Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser $C_8H_9N_3S_2.HNO_3$. Schwer löslich in Wasser. — Auch das **oxalsaure** und **rhodanwas stoffsaure** Salz lösen sich schwer in Wasser.

16. **Phenylthiohydantoïn** $C_9H_8N_2SO = \begin{matrix} NH:C.S.CH_2 \\ NC_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! CO$. *Bildung.* Beim hitzen gleicher Aequivalente Chloressigsäureanilid und Thioharnstoff mit Alkohol; man kocht Chloressigester mit Thiocarbanilid und Alkohol und fügt dann Alkali h (P. MEYER, *B.* 10, 1965). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 178°. Fast unlöslich in Wa schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, in Aether und in Säuren. Giebt Natron ein krystallisirendes, sehr lösliches Natriumsalz, aus welchem durch Säure wi Phenylthiohydantoïn gefällt wird (LIEBERMANN, *A.* 207, 129).

Phenylthiohydantoïnsäure (Phenylcarbodiimidothioglykolsäure) $C_9H_{10}N_2 = \begin{matrix} NH_2 \\ N(C_6H_5) \end{matrix} \!\!>\! C.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Anilin (gelöst in 2 absolutem Alkohol), Chloressigsäure und Rhodanammonium werden auf dem Wasser erwärmt (JÄGER, *J. pr.* [2] 16, 17). $C_6H_5.NH_2 + CH_2Cl.CO_2H + NH_4.CNS = C_9H_{10}N + NH_4Cl$. Die ausgeschiedenen Krystal lewäscht man mit kaltem Wasser, krystallisi wiederholt aus absolutem Alkohol um und wäscht sie schließlich mit kochendem A aus. — Bei dieser Reaktion entsteht zunächst Rhodanessigsäure (CLAËSSON, *B.* 14, Wird eine ätherische Lösung dieser Säure mit Anilin versetzt, so scheidet sich Phenylthiohydantoïnsäure aus.

Nadeln (aus Essigsäure). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht lösli heißem. Schwer löslich in Aether. Schmelzp.: 148—152°. Essigsäureanhydrid Chlor sind ohne Wirkung. Zerfällt beim Kochen mit 20procentiger Schwefelsäu Phenylharnstoff und Thioglykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$. Reibt man Phenylhydantoïn mit kalter Natronlauge zusammen, so entweicht NH_3 und aus der Lösung wird d Säure ein Körper $C_{18}H_{17}N_3S_2O_4 (= 2C_9H_{10}N_2SO_2 - NH_3)$ gefällt, der aus koche Wasser krystallisirt und bei 112—115° schmilzt (LIEBERMANN, *A.* 207, 129).

Diphenylthiohydantoïn $C_{15}H_{12}N_2SO = \frac{N.C_6H_5:C.S.CH_2.CO}{N.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Thiocarbanilid $CS(N.HC_6H_5)_2$ mit Monochloressigsäure, in alkoholischer Lösung. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisirt. In der Mutterlauge bleibt Thiocarbacetanil gelöst (LANGE, *B.* 12, 595). — Blättchen. Schmelzp.: 176°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heißem Alkohol. Löst sich in Mineralsäuren und wird daraus durch Wasser ausgefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ und Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2$ (LIEBERMANN, LANGE, *A.* 207, 123); beim Kochen mit verd. Salzsäure in Anilin und Phenylsenfölglykolid und mit alkoholischem Ammoniak bei 150° in Anilin und Thioglykolsäure (L., L.). — $(C_{15}H_{12}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen, welche durch Wasser völlig in Platinchlorid und Diphenylthiohydantoïn zersetzt werden.

Diphenylthiohydantoïnsäure $C_{15}H_{14}N_2SO_2 = \frac{N.C_6H_5}{N.C_6H_5.H}\rangle CS.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht in geringer Menge, neben Diphenylthiohydantoïn, bei der Einwirkung von monochloressigsaurem Kalium auf Thiocarbanilid (LANGE). — Hellgelbe Oktaëder.

17. **Phenylsenfölglykolid** $C_9H_7NSO_2 = CO\langle{S.CH_2 \atop NC_6H_5}\rangle CO$ [isomer mit dem Acetylderivat des Methenylamidothiophenol $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C(C_2H_3O_2)$]. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenylsenföl und Chloressigsäure mit etwas Alkohol auf 160—170°. Beim Erhitzen von Phenylthiouretan mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150—160°. $NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 + CH_2Cl.CO_2H = C_9H_7NSO_2 + HCl + C_2H_6O$ (LIEBERMANN, VOELTZKOW, *A.* 207, 127). — Beim Kochen von Diphenylthiohydantoïn mit verd. Salzsäure. $C_{15}H_{12}N_2SO + H_2O = C_9H_7NSO_2 + C_6H_5.NH_2$; entsteht auch bei der Darstellung von Diphenylthiohydantoïn aus Thiocarbanilid und Monochloressigsäure (LANGE, *B.* 12, 597). — Blättchen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 148°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Fast unzersetzt flüchtig. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser nahezu quantitativ in Anilin, CO_2 und Thioglykolsäure. $C_9H_7NSO_2 + 2H_2O = C_6H_5.NH_2 + CO_2 + C_2H_4SO_2$ (L., V.).

Cyanderivate des Anilins.

1. **Cyananilin** $C_{14}H_{14}N_4 = (C_6H_5.NH_2)_2.(CN)_2 = \frac{NH:C.NH(C_6H_5)}{NH:C.NH(C_6H_5)}$. *Darstellung.* Man leitet Cyangas in eine Lösung von Anilin in 5—6 Thln. Weingeist (HOFMANN, *A.* 66, 129). Die nach etwa 12 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Blättchen. Schmelzp.: 210—220°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Nicht unzersetzt flüchtig. Zweisäurige Base, deren Salze aber nicht sehr beständig sind. — Cyananilin zerfällt beim Kochen mit Säuren in Anilin, NH_3, Oxamid, Oxanilid und Phenyloxamid. Wässrige Alkalien sind ohne Wirkung (HOFMANN, *A.* 73, 180).

$C_{14}H_{14}N_4.2HCl$. Krystalle. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in conc. Salzsäure. — $C_{14}H_{14}N_4.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. — $C_{14}H_{14}N_4.2HCl.2AuCl_3$. Löslich in Aether. — $C_{14}H_{14}N_4.2HBr$. — $C_{14}H_{14}N_4.2HNO_3$.

2. **Cyananilid** (Phenylcyanamid) $C_7H_6N_2 + 3H_2O = C_6H_5.NH.CN + 3H_2O$. *Bildung.* Trocknes Chlorcyan wird in eine Lösung von Anilin in wasserfreiem Aether geleitet und die vom Salmiak abfiltrirte Lösung verdunstet (CLOËZ, CAHOURS, *A.* 90, 91). Entsteht auch beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenylthioharnstoff mit Bleioxyd (HOFMANN, *B.* 3, 266). $NH_2.CS.NH(C_6H_5) = CN.NH.C_6H_5 + H_2S$. — *Darstellung.* Man behandelt Phenylthioharnstoff mit wässriger Kalilauge und Bleiglätte (RATHKE, *B.* 12, 773). — Cyananilid hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung als ein zäher Syrup. Bei längerem Stehen mit Alkohol wird es krystallinisch und schießt dann (aus Aether) in langen, wasserhaltigen Nadeln an (FEUERLEIN, *B.* 12, 1602). — Aus der Lösung in Alkalien wird es durch Essigsäure in wasserhaltigen Blättchen gefällt (RATHKE). Schmelzp.: 36—37°. Schwer löslich in Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol und Aether. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen oder ätherischen Lösung scheidet sich Phenylharnstoff ab. Ebenso bewirkt H_2S, in eine Benzollösung von Cyananilid eingeleitet, die Bildung von Phenylthioharnstoff (WEITH, *B.* 9, 820). — Verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, nach längerer Zeit, in das polymere Triphenylmelamin. — $2C_7H_6N_2.Ag_2O$. — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (FEUERLEIN).

Phenylcyanamid und Acetamid. Bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. Acetamid mit 2 Thln. Phenylcyanamid entsteht eine Base $C_{15}H_{14}N_5$, neben 2 anderen Basen

(BERGER, *B.* 14, 1257). Behandelt man das Rohprodukt mit kochendem Alkohol, so bleibt eine Base ungelöst zurück, die sich nur in conc. Salzsäure löst und dabei ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz liefert. Aus der alkoholischen Lösung des Rohproduktes wird durch HCl das Salz $C_{18}H_{17}N_5$.HCl gefällt und gelöst bleibt das Salz einer dritten Base. — Das Salz $C_{18}H_{17}N_5$.HCl bildet Nadeln, die bei 256—264° schmelzen. Die freie Base $C_{18}H_{17}N_5$ krystallisirt aus siedendem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei 232—234°.

Triphenylmelamin $C_{21}H_{18}N_6$ = $(C_6H_5.NH.CN)_3$ (HOFMANN, *B.* 3, 267). Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure wird Phenylisocyanurat (Schmelzp.: 264°) gebildet. — $(C_6H_5.NH.CN)_3.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Pseudotriphenylmelamin $(C_6H_5.NH.CN)_x$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Tribenzoylmelamin, neben Dibenzoyldicyandiamid u. s. w. (GERLICH, *J. pr.* [2] 13, 286). — Gelbes Krystallpulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in heißem Phenol. Schmilzt nicht bei 360°.

Carboäthylphenylimid $C_9H_{10}N_2$ = $C_6H_5N:C:N.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer Benzollösung von Aethylphenylthioharnstoff $NH(C_2H_5).CS.NH(C_6H_5)$ mit PbO (WEITH, *B.* 8, 1530). — Glasige Masse, die nach monatelangem Stehen krystallinisch wird. Beim Einleiten von HCl in die Benzollösung fällt ein krystallinischer Niederschlag $(C_6H_5N.C.NC_2H_5)$.HCl aus. Beim Einleiten von H_2S entsteht Aethylphenylthioharnstoff. Verbindet sich mit Anilin zu Aethyldiphenylguanidin.

Aethylcyananilid $C_9H_{10}N_2$ = $C_6H_5.N(C_2H_5).CN$. CLOËZ und CAHOURS (*A.* 90, 94) leiteten Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Aethylanilin und erhielten Aethylcyananilid als unzersetzt bei 271° siedende Flüssigkeit von schwach basischem Charakter. Giebt ein Platindoppelsalz.

Carboallylphenylamid (Allylcyananilid?) $C_{10}H_{10}N_2$ = $C_6H_5.N:C:N.C_3H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Allylphenylthioharnstoff $NH(C_3H_5).CS.NH(C_6H_5)$ mit $Pb(OH)_2$ in alkoholischer Lösung (BIZIO, *J.* 1861, 497). — Krystalle. Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. — $C_{10}H_{10}N_2.HgCl_2$. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Diphenylcyanamid $[N(C_6H_5)_2.CN]_x$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in Diphenylamin, das über 250° erhitzt ist (WEITH, *B.* 7, 848). — Krystallisirt aus Anilin in stumpfen Rhomboëdern. Schmelzp.: 292°. Unlöslich in Wasser, nur spurenweise löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Destillirt zum Theil unzersetzt. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 250° in CO_2, NH_3 und Diphenylamin. Anilin wirkt selbst bei 330° nicht ein.

3. **Carbodiphenylimid** $C_{13}H_{10}N_2$ = $N(C_6H_5):C:N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von HgO in eine heiße Benzollösung von Thiocarbanilid (WEITH, *B.* 7, 10). Bei der Destillation von α-Triphenylguanidin, neben Anilin (WEITH, *B.* 7, 1306). $C_{19}H_{17}N_3$ = $C(N.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2$. — Syrup, erstarrt allmählich glasig. Siedep.: 330—331° (cor.). Geht beim Kochen mit Alkohol, rascher mit alkoholischer Salzsäure, in Carbanilid über. H_2S, in die Benzollösung geleitet, erzeugt Thiocarbanilid. Leitet man aber H_2S bei 170° über Carbodiphenylimid, so entstehen, neben Thiocarbanilid, α-Triphenylguanidin, Anilin und CS_2. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 140—150°, im Rohr, wird Phenylsenföl gebildet. Verbindet sich lebhaft mit Anilin zu α-Triphenylguanidin. — Thiocarbanilid wirkt bei 150° ein unter Bildung von Phenylsenföl und α-Triphenylguanidin (WEITH, *B.* 9, 810). $C(N.C_6H_5)_2 + CS(NH.C_6H_5)_2 = C_6H_5.N.CS + CH_2(C_6H_5)_3N_3$. Dieselbe Umwandlung erfolgt viel rascher und schon bei 100°, wenn eine Benzollösung von Carbodiphenylimid mit Thiocarbanilid und alkoholischer Salzsäure versetzt wird. Ebenso entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Carbodiphenylimid mit Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ auf 140° Carbanil und α-Triphenylguanidin. Wird von conc. Salzsäure bei 250° in CO_2 und Anilin gespalten (WEITH, *B.* 7, 851). — Carbodiphenylimid wandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure — und auch beim Stehen seiner Lösung in Benzol — in eine porzellanartige, später krystallinische Masse einer polymeren Verbindung um. Dieselbe schmilzt bei 168—170°, löst sich nur sehr wenig in Benzol und den übrigen Lösungsmitteln. — $C_{13}H_{10}N_2$.HCl. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Benzollösung von Carbodiphenylimid. — Krystallinischer Niederschlag (vrgl. *B.* 9, 816).

Hydrocyancarbodiphenylimid $C_{14}H_{11}N_3$ = $NH(C_6H_5).C(N.C_6H_5).CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssiger Blausäure in eine frisch bereitete Benzollösung von Carbodiphenylimid und 2—3tägiges Stehenlassen der Lösung in der Kälte; entsteht auch bei langem Kochen von Diphenylthioharnstoff mit Alkohol und $Hg(CN)_2$ (LAUBENHEIMER, *B.* 13, 2155). — Monokline Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol u. s. w.)

Schmelzp.: 137°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und H_2SO_4. Giefst man von der Lösung in Vitriolöl einige Tropfen in Wasser und versetzt mit Natronlauge, so entsteht eine intensiv blaugefärbte Lösung, deren Färbung allmählich verschwindet. Mit $AgNO_3$ entsteht kein Cyansilber. Zerfällt beim Kochen mit HCl in NH_3, Anilin und Oxalsäure.

Chlorcyananilid $C_{15}H_{12}ClN_5$. *Bildung.* Aus festem Chlorcyan und Anilin (LAURENT, *A.* 60, 273). $2C_6H_5.NH_2 + C_3N_3Cl_3 = C_{15}H_{12}N_5Cl + 2HCl$. — Blätter (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in Salzsäure und den Körper $C_{15}H_{11}N_4$. Beim Behandeln mit Kali wird ein Körper $C_{15}H_{13}N_5O$ gebildet.

Phenylamidine. Die phenylirten Amidine entstehen beim Behandeln eines Gemenges von Anilin und Säureaniliden mit PCl_3, indem der Chlorphosphor hierbei wasserentziehend wirkt (HOFMANN, *Z.* 1866, 161). $C_6H_5.NH_2 + CH_3.CO.NH.C_6H_5 - H_2O = CH_3.C\langle^{N.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$ (Aethenyldiphenylamidin). LIPPMANN (*B.* 7, 541) erhielt das Aethenyldiphenylamidin auch beim Behandeln von Acetanilid mit PCl_5. Die Reaction wird durch folgende Gleichungen erläutert (WALLACH, HOFFMANN, *B.* 8, 1567). I. $CH_3.CO.NH.C_6H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH.C_6H_5 + POCl_3$; — II. $CH_3.CCl_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + HCl$. — Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Acetonitril auf 170° entsteht Aethenylphenylamidin $CH_3.C(N.C_6H_5).NH_2$. Die Alkylisothioacetanilide zerfallen beim Erwärmen mit salzsaurem Anilin u. s. w. in Mercaptane und Amidine. $CH_3.C(S.C_2H_5).NC_6H_5 + NH_2.C_6H_5.HCl = C_2H_5.SH + CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5).HCl$ (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1063).

Die phenylirten Amidine verhalten sich wie einsäurige Basen. Sie lösen sich kaum in Wasser, nehmen aber leicht Wasser auf, z. B. beim Kochen mit schwachem Alkohol, und zerfallen dann in Anilin und Säureanilide. $CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_2H_3O.NH.C_6H_5$. — Beim Erhitzen mit CS_2 auf 100° zerfallen sie in rhodanwasserstoffsaure Amidine und Thioanilide. $2CH_3.C(NH).NH(C_6H_5) + CS_2 = CH_3.CN_2H_2(C_6H_5).CNSH + CH_3.CS.NH(C_6H_5)$.

1. **Methenyldiphenylamidin** $C_{13}H_{12}N_2 = CH.(NC_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Chloroform und Anilin bei 180—190° (HOFMANN, *J.* 1858, 354). $CHCl_3 + 2C_6H_5.NH_2 = CH_2N_2(C_6H_5)_2.HCl + 2HCl$. Aus Orthoameisenäther und Anilin (WICHELHAUS, *B.* 2, 116). $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_6H_5.NH_2 = CH_2N_2(C_6H_5)_2 + 2C_2H_5.OH$. Beim Kochen von Isocyanphenyl mit Anilin (WEITH, *B.* 9, 454). $C_6H_5.NC + C_6H_5.NH_2 = CH_2N_2(C_6H_5)_2$. Beim Kochen von Ameisensaure mit Anilin (WEITH). — Lange Nadeln (aus Alkohol, Benzol). Schmelzp.: 135—136° (WEITH). Destillirt zum grössten Theile unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Zerfällt beim Erhitzen im H_2S-Strome auf 140—150° in Anilin und Thioformanilid $HCS.NH.C_6H_5$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 35).

$C_{13}H_{12}N_2.HCl$. — $(C_{13}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber krystallinischer Niederschlag.

2. **Aethenylphenylamidin** $C_8H_{10}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Anilin und Acetonitril bei 170° (BERNTHSEN, *A.* 184, 358). — Oel. Reagirt alkalisch. Nicht unzersetzt flüchtig. — Saures Oxalat $C_8H_{10}N_2.C_2H_2O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Platindoppelsalz ist sehr löslich und leicht zersetzbar. — Das unterschwefligsaure Salz krystallisirt monoklin (RATH, *J.* 1877, 477).

3. **Aethenyldiphenylamidin** $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Acetanilid, Anilin und PCl_3 (HOFMANN); aus (2 Mol.) Acetanilid und (1 Mol.) PCl_5 (LIPPMANN). $6C_6H_5.NH_2 + 3C_2H_4O_2 + 2PCl_3 = 3C_{14}H_{14}N_2.HCl + 3HCl + 2H_3PO_3$. Aus Acetonitril und salzsaurem Anilin bei 230—240° (BERNTHSEN, *A.* 184, 362). — *Darstellung.* Man versetzt eine abgekühlte Mischung von 1 Thl. Essigsäure und 3 Thln. Anilin allmählich mit 2 Thln. PCl_3 und erhitzt dann einige Stunden lang auf 160°. Die gebildete Harzmasse wird in siedendem Wasser gelöst, das erkaltete Filtrat mit Natron gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (HOFMANN, *J.* 1865, 414).

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 131—132° (BIEDERMANN, *B.* 7, 540). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether und in Säuren. Wird von schmelzendem Kali angegriffen. Reagirt neutral. Zerfällt mit conc. Schwefelsäure in Essigsäure und Anilin-p-Sulfonsäure. — Natriumamalgam und HCl oder Sn und HCl bewirken nur Spaltung in Essigsäure und Anilin. Brom wirkt substituirend (BIEDERMANN).

$C_{14}H_{14}N_2.HCl$. Tafeln. — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{14}H_{14}N_2.HNO_3$. Scheidet sich ölartig aus und erstarrt bald krystallinisch (charakteristisch).

Dibromäthenyldiphenylamidin $C_{14}H_{12}Br_2N_2 = CH_3.C.(N.C_6H_4Br).NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin, Essigsäure und PCl_3 (DENNSTEDT, *B.* 13, 233).

$C_{14}H_{12}Br_2N_2.HCl$. Krystalle. — $(C_{14}H_{12}Br_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Dinitroäthenyldiphenylamidin $C_{14}H_{12}N_4O_4 = CH_3.C(N.C_6H_4.NO_2).NH(C_6H_4.NO_2)$.

Bildung. Beim Lösen von Aethenyldiphenylamidin in rauchender Salpetersäure (BIEDERMANN, *B.* 7, 540). Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt das Nitrat $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2$. HNO_3 nieder, ein Pulver, das sich bei 182° zersetzt ohne zu schmelzen. Es löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit Wasser, oder rascher mit Säuren, scheidet das Pulver schließlich p-Nitranilin ab.

Dimethyläthenyldiphenylamidin. *Bildung.* Das Chlorid $C_2H_3N_2(C_6H_5)_2(CH_3)_2Cl$ entsteht aus Methylanilin, Essigsäure und Chlorphosphor (HOFMANN, *J.* 1865, 416). Silberoxyd scheidet aus dem Chlorid eine alkalisch reagirende Base ab.

Aethenyläthyldiphenylamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).N(C_2H_5.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Aethenyldiphenylamidin und Jodäthyl (HOFMANN). Natronlauge scheidet aus dem Jodid die freie Base als ein in Wasser unlösliches, nicht alkalisch reagirendes Oel ab. Jodmethyl wirkt auf diese Base bei 100° ein und erzeugt

Methyläthenyläthyldiphenylamidinjodid $C_{17}H_{21}N_2J = C_2H_3.N_2(C_6H_5)_2.C_2H_5.CH_3J$ (HOFMANN). Silberoxyd zerlegt das Jodid unter Abscheidung der freien Diammoniumbase.

4. **Aethenylisodiphenylamidin** $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3.C(NH).N(C_6H_5)_2$. Aus Acetonitril und salzsaurem Diphenylamin bei 140—150° (BERNTHSEN, *A.* 192, 25). Man zieht die Masse mit kaltem Wasser und etwas Salzsäure aus, schüttelt den Auszug mit Chloroform aus und fällt die wässrige Lösung mit Natron. Man nimmt den Niederschlag in $CHCl_3$ auf, verjagt das Chloroform und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Ligroïn um. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 62—63°. Starke Base. — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — Das salzsaure Salz ist ein Syrup. — Das Rhodanid bildet dünne Tafeln und ist in Wasser weniger leicht löslich als die anderen Salze.

Eine mit Aethenyldiphenyl- und Aethenylisodiphenylamin isomere Base wird aus Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ erhalten (s. Thiobenzamid).

5. **Aethenyltriphenylamidin** $C_{20}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Acetanilid, Diphenylamin und PCl_3 (HOFMANN, *J.* 1865, 415).

6. **Pentenyldiphenylamidin** $C_{17}H_{20}N_2 = C_4H_9.C.(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus 3 Mol. Isovaleriansäure, 6 Mol. Anilin und 2 Mol. PCl_3 bei 150° (HOFMANN, *J.* 1865, 416). — Krystallinisch; Schmelzp.: 111°. Das in rhombischen Tafeln krystallisirende Platindoppelsalz ist in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich.

Phenyltriamine.

1. **Phenylguanidin** $C_7H_9N_3 = NH_2.C(NH).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Entschwefeln von Phenylthioharnstoff, in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak (FEUERLEIN, *B.* 12, 1602). — Zerfällt beim Stehen in NH_3 und Phenylcyanamid.

2. **Aethylallylphenylguanidin** $C_{12}H_{17}N_3 = CN_3(C_6H_5)(C_2H_5)(C_3H_5)H_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Aethylallylthioharnstoff $NHC_3H_5.CS.NH.C_2H_5$ mit $N.C_6H_5.H.HgCl$ scheidet sich HgS aus. Man verdampft die filtrirte Lösung, zieht den Rückstand mit heißem Wasser aus, fällt die wässrige Lösung mit NH_3 und löst den Niederschlag in HCl. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung krystallisiren Tafeln der Verbindung $C_{12}H_{17}N_3.HgCl_2 + H_2O$ (FORSTER, *A.* 175, 41). $NH.C_3H_5.CS.NH.C_2H_5 + 2Hg.NH.C_6H_5.Cl = C_{12}H_{17}N_3.HgCl_2 + HgS + C_6H_5.NH_2$.

3. **Diphenylguanidin** (Melanilin) $C_{13}H_{13}N_3 = C(NH)(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in Anilin (HOFMANN, *A.* 67, 129). $2C_6H_5.NH_2 + CNCl = C_{13}H_{13}N_3.HCl$, d. h. $C_6H_5.NH_2 + CNCl = C_6H_5.NH.CN + HCl$ und $C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.NH.CN = C_{13}H_{13}N_3.HCl$. Entsteht daher auch beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von salzsaurem Anilin und Cyananilid (CAHOURS, CLOËZ, *A.* 90, 93). Beim Behandeln einer Lösung von Thiocarbanilid in alkoholischem Ammoniak mit Bleioxyd (HOFMANN, *B.* 2, 460; WEITH, SCHRÖDER, *B.* 7, 937). $CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_3 = C_{13}H_{13}N_3 + H_2S$. Bei der Einwirkung von $Hg.NH_2Cl$ auf eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid oder von $Hg.NH(C_6H_5).Cl$ auf Phenylthioharnstoff (FORSTER, *A.* 175, 35). $CS.(NH.C_6H_5)_2 + Hg.NH_2Cl = H_2S + CH_3N_3(C_6H_5)_2.HCl$. Aus Knallquecksilber und alkoholischem Anilin, neben Phenylharnstoff (STEINER, *B.* 7, 1244). — *Darstellung.* Man übergießt Thiocarbanilid mit überschüssiger conc. Kalilauge, fügt ein gleiches Vol. conc. wässrigen Ammoniaks hinzu und dann (1½ Mol.) mit Wasser angerührte Bleiglätte. Man digerirt im Wasserbade, gießt die Flüssigkeit ab und zieht das Diphenylguanidin mit verd. HCl aus (RATHKE, *B.* 12, 772).

Monokline Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. 100 Thle. Weingeist (von 90%) lösen bei 21° 9,25 Thle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 250° in CO_2, NH_3 und Anilin. — Setzt sich in alkoholischer Lösung mit CS_2 um in Thiocarbanilid und Rhodandiphenylguanidin. $2C_{13}H_{13}N_3 + CS_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + C_{13}H_{13}N_3.CNSH$. — Aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid entstehen bei 100° Acetylphenyl-

f und Acetanilid, bei 150°: Acetyldiphenylharnstoff und Acetamid. — Verbindet kt mit Phenylsenföl zu Triphenylthiodicyandiamin (S. 923). — Salze: Hof- A. 67, 137. — $C_{13}H_{13}N_3.HCl$. Gummi. — $(C_{13}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Nieder- — $C_{13}H_{13}N_3.HCl.AuCl_3$. Goldchlorid bewirkt in einer Lösung von salzsaurem lguanidin eine Trübung, die sich bald in goldgelbe Blättchen umwandelt. (Charakte- Schwer löslich in Wasser, äußerst leicht in Aether. Die ätherische Lösung hinter- ächst rubinrothe Tropfen, die zu dunkelgelben Prismen erstarren. — $C_{13}H_{13}N_3.HBr$. $_{13}N_3.HJ$. — $C_{13}H_{13}N_3.HNO_3$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,6 Thle. Schröder). — $C_{13}H_{13}N_3.AgNO_3$. — $(C_{13}H_{13}N_3)_2.H_2S$. Rhombische Blättchen, ziemlich öslich in kaltem Wasser. — Dioxalat $C_{13}H_{13}N_3.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in kaltem ınd Alkohol. — Rhodanid. Lange Nadeln. Schmelzp.: 115°. Ziemlich schwer löslich :r (Weith, Schröder).

anid $C_{15}H_{13}N_5 = NH:C\langle{N(C_6H_5).CNH \atop N(C_6H_5).CNH}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in holische Lösung von Diphenylguanidin (Hofmann, *A.* 67, 159). — Gelbliche Nadeln. p.: 154° (Hofmann, *B.* 2, 688). Leicht löslich in Salzsäure, wird aber davon ı der Kälte in Salmiak und Melanoximid $C_{15}H_{11}N_3O_2$ zerlegt. $C_{13}H_{13}N_3.C_2N_2 +$ $\cdot 2HCl = 2NH_4Cl + C_{15}H_{11}N_3O_2$ (Hofmann, *A.* 74, 1).

lanoximid $C_{15}H_{11}N_3O_2 = NH:C\langle{N(C_6H_5).CO \atop N(C_6H_5).CO}$ ist eine undeutlich-krystallinische z. Schwer löslich in Wasser und in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Behandeln holischem Kali in Oxalsäure und Diphenylguanidin. Entwickelt bei der Destil- Phenylcyanat. Melanoximid und ebenso Diphenylguanidincyanid zerfallen beim mit alkoholischer Salzsäure in Salmiak und Diphenylparabansäure $_{}H_5)_2.C_3O_3$.

hlordiphenylguanidin $C_{13}H_{11}Cl_2N_3 = NH:C.(NH.C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Man eine Lösung von salzsaurem Diphenylguanidin mit Chlorwasser, bis eine bleibende ; entsteht, und verdunstet das Filtrat, wobei salzsaures Dichlordiphenylguanidin aus- sirt (Hofmann, *A.* 67, 147). — Blättchen (aus Alkohol). — $(C_{13}H_{11}Cl_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$. rch Behandeln von Dichlordiphenylthioharnstoff $(N.C_6H_4Cl.H)_2.CS$ mit Ammoniak ioxyd erhielt Losanitsch (*Bl.* 32, 170) ein Dichlordiphenylguanidin NH.C. $H_4Cl)_2$, das vielleicht mit obigem identisch ist. Dasselbe bildet bei 140—141° ende Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Geht beim Lösen in Sal- re in Dichlordinitrodiphenylharnstoff $CO.[NH.C_6H_3Cl(NO_2)]_2$ über.

romdiphenylguanidin $C_{13}H_{11}Br_2N_3$ (Hofmann, *A.* 67, 148). *Darstellung.* n Dichlordiphenylguanidin. — Schuppen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol ther. Beim Erhitzen sublimirt Bromanilin.

$_{}H_{11}Br_2N_3.HCl$. Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $(C_{13}H_{11}Br_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

oddiphenylguanidin $C_{13}H_{11}J_2N_3$. *Bildung.* Kann nicht aus Diphenylguanidin dargestellt werden, bildet sich aber beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische von p-Jodanilin (Hofmann). — Krystallinisch. — $(C_{13}H_{11}J_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

trodiphenylguanidin. *Bildung.* $C_{13}H_{12}N_4O_2 = NH.C(NH.C_6H_5).NH(C_6H_4.NO_2)$. handeln von m-Nitrothiocarbanilid $NH(C_6H_5).CS.NH(C_6H_4.NO_2)$ mit alkoholischem iak und Bleioxyd (Brückner, *B.* 7, 1236). — Gelb, krystallinisch. Schmelzp.: 2°.

Dinitrodiphenylguanidin $C_{13}H_{11}N_5O_4 = NH.C[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung.* inleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von m-Nitranilin (Hofmann, *A.*). — Schuppen. Schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether.

$H_{11}(NO_2)_2N_3.HCl$ — $[C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3.HCl]_2.PtCl_4$.

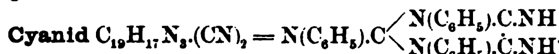
rmuthlich ist das von Brückner, (*B.* 7, 1235), beim Behandeln von m-Dinitrothio- lid $CS.(NH.C_6H_4NO_2)_2$ mit alkoholischem Ammoniak und PbO, erhaltene Dinitro- lguanidin mit obigem identisch. Brückner giebt den Schmelzpunkt 190°.

thyldiphenylguanidin $C_{15}H_{17}N_3 = NH(C_2H_5).C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* rboäthylphenylimid $(N.C_6H_5)C(NC_2H_5)$ und Anilin bei 100° (Weith, *B.* 8, 1531). linisch. Zerfällt mit Kali in Aethylamin, Anilin und CO_2. — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

iphenylguanidine $C_{19}H_{17}N_3 = CH_2(C_6H_5)_3N_3$. a. α-Triphenylguanidin $C.(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Kupfer auf 0° (Merz, Weith, *Z.* 1868, 513). $3CS(NH.C_6H_5)_2 = 2CH_2(C_6H_5)_3N_3 + CS_2 + H_2S$. ı Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid (Hofmann, 53) oder besser in eine mit Anilin versetzte alkoholische Lösung (Hofmann, *B.* $CS(NH.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2 + J_2 = CH_2(C_6H_5)_3N_3 + 2HJ + S$. Dem Jod analog

wirkt Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist (CLAUS, *B.* 4, 144). — Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Anilin (HOFMANN). $CS(NH.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2 = C_{19}H_{17}N_3 +$ H oder auch schon des Thiocarbanilids für sich (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 584). Beim Schmelzen von Thiocarbanilid mit Chlorblei entsteht salzsaures Triphenylguanidin (MERZ, WEITH), ebenso beim Schmelzen mit Sublimat (BUFF, *B.* 4, 498) oder beim Kochen mit Alk und $Hg.NHC_6H_5Cl$ (FORSTER, *A.* 175, 32). Aus Carbanilid, Anilin und PCl_3 (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 659). In allen diesen Reaktionen kann man zunächst die Bildung von Carbodiphenylimid $C(NC_6H_5)_2$ voraussetzen, das dann sich mit Anilin zu Triphenylguanidin verbindet (WEITH, *B.* 7, 13). — Triphenylguanidin entsteht ferner beim Erhitzen von Carbanilid (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 585), oder wenn bei 170° CO_2 durch eine Mischung von Anilin und PCl_3 strömt (MERZ, WEITH, *B.* 2, 622). $9C_6H_5.NH_2 + 3CO_2 +$ $2PCl_3 = 3C_{19}H_{17}H_3 + 6HCl + P(OH)_3$. — Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf ein Gemisch von Anilin und CS_2 (CLAUS, KRALL, *B.* 4, 99) I. $4C_6H_5.NH_2 + CS_2 + 2SCl$ $CS(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.NH_2.HCl + 3S$, und II. $2CS(NH.C_6H_5)_2 + 2SCl = C_{19}H_{17}N$ $HCl + C_6H_5.NCS + HCl + 3S$. — Bei der Einwirkung von CCl_4S auf (6 Mol.) Anilin neben Thioanilin $S(C_6H_4.NH_2)_2$ und Thiocarbanilid (RATHKE, *A.* 167, 213). CCl_4 $6C_6H_5.NH_2 = C_{19}H_{17}N_3.HCl + 3C_6H_5.NH_2.HCl + S$. — *Darstellung.* Gleiche Mol. Anilin und Thiocarbanilid werden in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit PbO ve Die von PbS befreite Lösung fällt man mit Wasser (HOFMANN, *B.* 2, 458).

Nadeln (aus Alkohol) oder lange, sechsseitige, rhombische Prismen. Schmelzp.: Spurenweise löslich in siedendem Wasser. Löslich in 22 Thln. absoluten Alkohols (M., W.). Zerfällt bei der Destillation in Carbodiphenylimid $C(N.C_6H_5)_2$ und während bei der Destillation im CO_2-Strome noch Carbanilid auftritt (MERZ, WEITH, 1870, 74). Concentrirte Kalilauge bewirkt totale Zerlegung in CO_2 und Anilin. C_{19} $+ 2H_2O = 3C_6H_5.NH_2 + CO_2$. Ebenso wirkt conc. Salzsäure bei hoher Temp (M., W.). — CS_2 wirkt bei 140° ein unter Bildung von Phenylsenföl und Thiocar (HOBRECKER, *B.* 2, 689). $C_{19}H_{17}N_3 + CS_2 = C_6H_5NCS + CS(NH.C_6H_5)_2$. — Sc wasserstoff, bei 170° über Triphenylguanidin geleitet, erzeugt Anilin und Thiocar (MERZ, WEITH, *Z.* 1870, 72). $C_{19}H_{17}N_3 + H_2S = C_6H_5.NH_2 + CS(NH.C_6H_5)_2$. — MERZ, WEITH, *Z.* 1868, 513 und 609. — $C_{19}H_{17}N_3.HCl + H_2O$. Schuppen. In S weniger löslich als in Wasser. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 51 Thln. Wasser Schmelzp.: 241—242°. — $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Löslich in 1100 Thln. Wasser von $C_{19}H_{17}N_3.HNO_3$. Blättchen, löslich in 300 Thln. Wasser von 0°. — $C_{19}H_{17}N_3.H_2$ Acetat. $C_{19}H_{17}N_3.C_2H_4O_2$. Verliert bei 130° alle Säure. — Dioxalat. $C_{19}H_{17}N_3$. Wenig lösliche Blättchen.



Cyanid $C_{19}H_{17}N_3.(CN)_2 = N(C_6H_5).C\langle{N(C_6H_5).C.NH \atop N(C_6H_5).C.NH}$. *Bildung.* Beim Einleit Cyangas in eine alkoholische Lösung von Triphenylguanidin (HOFMANN, *B.* 3, 7 Krystalle. Zerfällt mit Salzsäure in Ammoniak und Oxalyl-Triphenylgua $CH_2(C_6H_5)_3N_3(CN)_2 + 2H_2O = C(C_2O_2)(C_6H_5)_3N_3 + 2NH_3$. Letzteres spaltet sich Kochen mit Alkohol und Salzsäure in Anilin und Diphenylparabansäure. $C_{21}H_{15}$ $H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_{15}H_{10}N_2O_3$. Setzt man zu einer kochenden alkoholischen von Triphenylguanidincyanid eine Lösung von salzsaurem Anilin, so scheidet Zusatz von Wasser das salzsaure Salz des β-Triphenylguanidincyanids aus GREBE, *B.* 11, 973).

Tri-p-Chlortriphenylguanidin $C_{19}H_{14}Cl_3N_3 = C_6H_4Cl.N.C(NH.C_6H_4Cl)_2$. *B* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Di-p-Chlorthioca $CS.(NH.C_6H_4Cl)_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 51). — Feine Nadeln oder Spie CS_2). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit CS_2 bei 230° nach der ung: $C_{19}H_{14}Cl_3N_3 + CS_2 = C_6H_4Cl.N.CS + CS(NH.C_6H_4Cl)$. Die Salze sind ausn schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{14}Cl_3N_3.HCl$. — $C_{19}H_{14}Cl_3N_3.HJ$. Blättchen (aus Schmilzt unter Zersetzung bei 255°. — $(C_{19}H_{14}Cl_3N_3)_2.H_2SO_4$.

Tri-p-Jodtriphenylguanidin $C_{19}H_{14}J_3N_3$. *Bildung.* Aus Di-p-Jodthiocarban Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, 158).

Nitrotriphenylguanidin $C_{19}H_{16}N_4O_2 = C_6H_5N.C(NH.C_6H_5).NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitrodiphenylthiocarbanilid $NH(C_6H_5).CS.NH(C_6H_4.NO_2)$, Anilin u (BRÜCKNER, *B.* 7, 1236). — Gelb, krystallinisch. — $[C_{19}H_{16}(NO_2)N_3.HCl]_2.PtCl_4$.

Diacetyltriphenylguanidin $C_{23}H_{21}N_3O_2 = C_6H_5N.C(N.C_6H_5.C_2H_3O)_2$. *B* Aus Triphenylguanidin und Essigsäureanhydrid (CREATH, *B.* 8, 383). — Krystalle. Sc 131°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Triphenylguanidin und Essigsäure.

Oxalyltriphenylguanidin $C_{21}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.N.C(N_2.[C_6H_5]_2.C_2O_2)$. *B* Siehe Cyanid des Triphenylguanidins.

symmetrisches β-Triphenylguanidin $NH.C(NH.C_6H_5).N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* ..nanilid $C_6H_5.NH.CN$ und salzsaurem Diphenylamin bei 100—125° (WEITH, ..er, *B.* 8, 294). — Reguläre Tafeln. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol ..er, weniger in Benzol. Färbt sich beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure violett. ..mit CS_2 bei 150—160°, in Phenylsenföl, Diphenylamin und Rhodanwasserstoffsäure. ..$_3$ + CS_2 = $C_6H_5.NCS$ + $(C_6H_5)_2NH$ + $C_{19}H_{17}N_3.CNSH$. — Concentrirte Salz.. wirkt bei 260—270° Spaltung in CO_2, Anilin und Diphenylamin. Ebenso wirkt ..at bei 260°. — $C_{19}H_{17}N_3.HCl + H_2O$. Dicke tafelförmige bis prismatische Krystalle. .. Wasser von 23° lösen 28,4 Thle. wasserfreie Substanz. — $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

..nid $C_{19}H_{17}N_3(CN)_2 + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Wurde noch nicht aus β-Triphenyl.. dargestellt, sondern entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyana.. ..eim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Anilin, wobei das ..Cyanid im Alkohol gelöst bleibt (HOFMANN, *A.* 66, 129; *B.* 3, 763). Es unter.. ..sich vom Cyananilin durch seine Löslichkeit in Alkohol und seine Unlöslichkeit ..nnter Schwefelsäure. Das β-Cyanid entsteht ferner beim Kochen einer Lösung ..henylguanidincyanid mit salzsaurem Anilin (LANDGREBE, *B.* 10, 1593) und beim ..einer alkoholischen Lösung von α-Triphenylguanidincyanid mit salzsaurem Anilin ..EBE, *B.* 11, 973). — Dunkelbraune, violett schillernde Nadeln. Verliert bei 120° ..ser und schmilzt dann bei 172,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, ..S_2, C_6H_6. Zerfällt beim Erhitzen mit wässerigem Alkohol, im Rohr, in Diphenyl..äure, NH_3 und Anilin. — Verbindet sich mit Säuren (Unterschied von α-Tri..anidincyanid). — $C_{21}H_{17}N_5.HCl + 3H_2O$. Gelbbraune, kleine Nadeln. Sehr schwer .. Wasser, leicht in heißem Alkohol und Aether.

..triphenylguanidin (aus Phenylsenföl). *Bildung.* Aus Isocyanphenylchlorid ..Cl_2 (durch Chloriren von Phenylsenföl erhalten) und Anilin (SELL, ZIEROLD, *B.* .. $C_6H_5.N.CCl_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{19}H_{17}N_3.HCl + HCl$. — Das salzsaure Salz ..HCl hält bei 100° ${}^1/_2H_2O$, das bei 120° entweicht. Es schmilzt bei 207°.

..bromisotriphenylguanidin $C_{19}H_{14}Br_3N_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-..nylisocyanchlorid $C_6H_4Br.NCCl_2$ mit p-Bromanilin (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — .. Masse. — $C_{19}H_{14}Br_3N_3.HCl$. Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. — ..$N_3.HCl.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen.

..phenylthiodicyandiamin $C_{20}H_{18}N_4S = NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).C(NH).NH(C_6H_5)$. ..*g.* Bei einigem Stehen von Phenylsenföl mit Diphenylguanidin und etwas Benzol, ..älte (RATHKE, *B.* 12, 774). — Krystalle. Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in ..em Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° ..rbanilid, und die thiocyansauren Salze zweier Basen, von denen die eine schwefel.. andere schwefelhaltig ist. Giebt an Silberlösung sehr leicht allen Schwefel als .. — Das salzsaure Salz krystallisirt, giebt aber schon an Wasser Säure ab.

..raphenylguanidin $C_{25}H_{21}N_3 = NH.C[N(C_6H_5)_2]_2$. *Bildung.* Man leitet Chlor..rch Diphenylamin bei 150—170° (WEITH, *B.* 7, 843). $2(C_6H_5)_2NH + CNCl =$ ..$_3$.HCl. Das Produkt wird in Alkohol gelöst, mit Salzsäure versetzt und dann ..er gegossen, wodurch unverändertes Diphenylamin ausfällt. Das Filtrat giebt ..engen Krystalle von salzsaurem Tetraphenylguanidin, die man durch Natron zer.. Rhombische Pyramiden (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130—131°. Unlöslich in Wasser, ..slich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt mit festem Kali bei 200° in Ammoniak, ..l Diphenylamin; ebenso mit conc. Salzsäure bei 330—340°. Einsäurige Base. ..e sind meist schwer löslich in Wasser. Aus den Lösungen der Salze wird die ..e durch Natron als ein sehr voluminöser, amorpher Niederschlag erhalten, der ..rzer Zeit auf ${}^1/_{10}$ seines Volumens zusammenschrumpft. — $C_{25}H_{21}N_3.HCl + 5H_2O$. ..feln. Zerfällt beim Erhitzen auf 280—300° in salzsaures Diphenylamin und polymeres ..cyanamid $CN.N(C_6H_5)_2$ (Schmelzp.: 292°). — $(C_{25}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Nieder.. - $C_{25}H_{21}N_3.HNO_3$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

..kolylphenylguanidin $C_9H_{11}N_3O_2 = \begin{matrix} CH_2.NH.C:NH \\ CO_2H \quad NH(C_6H_5) \end{matrix}$. *Bildung.* Durch ..ssen einer ammoniakalischen Lösung von Phenylcyanamid und Glycerin in schwachem (BERGER, *B.* 13, 992). — Kleine, rundliche, nicht krystallinische Körner. Bräunt 240° und schmilzt unter lebhafter Gasentwickelung bei 260°. Unlöslich in neu..ösungsmitteln. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, und daraus durch NH_3 Wird beim Eindampfen mit HCl, unter Abscheidung von Glycin, zersetzt.

..nyltetramine und -pentamine.
..bonitrotetraimidobenzol $C_{25}H_{20}N_8O_8 = [C_6H_4(NO_2).NH]_4C$. 1. Carbo-m-Nitro-

tetraimidobenzol. *Bildung.* Aus m-Nitranilin und Jodcyan (HÜBNER, *B.* 10, 1709). $4C_6H_4(NO_2).NH_2 + CNJ = [C_6H_4(NO_2).N.H]_4C + NH_4J$. — Grüner Niederschlag. Schmelzp.: 286°. — $C_{20}H_{18}N_8O_8.Na_2$. Braun, unlöslich in Wasser.

2. Carbo-p-Nitrotetraimidobenzol. *Bildung.* Aus p-Nitranilin und Jodcyan bei 110—120° (HÜBNER). — Sehr kleine rothe Krystalle. Schmilzt über 300°. Schwer löslich in Eisessig und Anilin, leichter in alkoholischer Natronlauge. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in die Base $[C_6H_4(NH_2).NH]_4C$ über. Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 100° entsteht ein gelbes, unlösliches Salz: $C_{20}H_{18}N_8O_8.Na_2$.

Guanylphenylthioharnstoff $C_8H_{10}N_4S = NH(C_6H_5).CS.NH.C\langle^{NH}_{NH_2}$ oder $NH(C_6H_5).CS.N:C(NH_2)_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von 2 Thln. Guanidincarbonat mit 3 Thln. Phenylsenföl auf 100° (BAMBERGER, *B.* 13, 1581). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. In Alkohol leicht löslich mit alklischer Reaktion. Zerfällt mit Salzsäure bei 185° in CO_2, H_2S, Anilin und Guanidin(?). Wird durch Quecksilber- und Silbersalze leicht entschwefelt und in Phenylguanidin $C_8H_{11}N_5$ übergeführt; bei Gegenwart von Anilin entsteht hierbei Diphenylguanylguanidin.

$C_8H_{10}N_4S.HCl$. Lange Nadeln; in Alkohol löslicher als in Wasser. — Das in Blättchen krystallisirende Sulfat zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Abgabe von H_2S. — Pikrat $C_8H_{10}N_4S.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nädelchen.

Phenylguanylguanidin $C_8H_{11}N_5 = NH.C_6H_5.C(NH)NH.C\langle^{NH}_{NH_2}$. *Bildung.* Guanylphenylthioharnstoff wird durch alkoholische Silberlösung, sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit von NH_3, quantitativ entschwefelt. Mit Silbernitrat entsteht das Nitrat, mit alkoholischer Sublimatlösung das salzsaure Salz des Phenylguanylguanidins (BAMBERGER, *B.* 13, 1582). — Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz durch Ag_2O abgeschieden. Sie krystallisirt in Blättchen, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und wird aus der wässerigen Lösung durch NaOH gefällt. Zieht begierig CO_2 an. — $C_8H_{11}N_5.HCl$. Prismen. — $C_8H_{11}N_5.HNO_3$. Krystalle. Schmelzp.: 208—209°. — $(C_8H_{11}N_5)_2.H_2SO_4$. Krystalle.

Diphenylguanylguanidin $C_{14}H_{15}N_5 = NH.C_6H_5.C(NC_6H_5).NH.C\langle^{NH}_{NH_2}$. *Bildung.* Das Nitrat entsteht durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Guanylphenylthioharnstoff mit Silbernitratlösung, in Gegenwart von Anilin (BAMBERGER, *B.* 13, 1584). — Die freie Base wird aus dem Nitrat durch NaOH gefällt. Sie ist in Alkohol löslicher als in Wasser, reagirt alkalisch und ist luftbeständig. — $C_{14}H_{15}N_5.HNO_3$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Bräunung bei 231°.

Phenylhexamine.

Tetraphenylmelamin $C_{27}H_{22}N_6 = (NH)_2.C_3.(N.C_6H_5)_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylguanidin auf 170—180° (HOFMANN, *B.* 7, 1737). Entsteht daher auch wenn bei 170—180° durch Anilin Chlorcyan geleitet wird (WEITH, EBERT, *B.* 8, 912). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 280° in CO_2, NH_3 und Anilin; ebenso beim Destilliren mit Kalihydrat. Beim Erhitzen für sich entwickelt Tetraphenylmelamin NH_3, Anilin, Blausäure und Diphenylamin. Einsäurige Base. — $C_{27}H_{22}N_6.HCl$. Längliche, rhombische Prismen. Wenig löslich in Wasser. — $(C_{27}H_{22}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag, der sich rasch in rhombische Nadeln umwandelt.

Verbindungen des Anilins mit Aldehyden. Das Anilin verbindet sich direkt mit Aldehyden, indem der Sauerstoff des Aldehyds mit zwei Wasserstoffatomen des Anilins Wasser bildet. Es treten dabei stets zwei Moleküle Anilin in Wechselwirkung $2C_6H_5.NH_2 + CH_3.CHO = H_2O + (C_6H_5.NH)_2:CH.CH_3$ und $2C_6H_5.NH_2 + 2CH_3.CHO = 2H_2O + (C_6H_5.N)_2.(CH.CH_3)_2$. — Die tertiären Diamide $N_2(C_6H_5)_2.R_2$ scheinen leichter zu entstehen als die sekundären $N_2(C_6H_5)_2.R.H_2$. Wie das Anilin verhalten sich seine Alkylderivate: $2NC_6H_5.C_2H_5.H + C_7H_{14}O = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2.C_7H_{14} + H_2O$. Die entstehenden Diamine haben kaum basische Eigenschaften.

1. Derivate des Acetaldehyds (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 344).

Additionsprodukt $C_6H_5NH_2.C_2H_4O.SO_2$. *Bildung.* Beim Vermischen einer ätherischen Aldehydlösung mit schwefligsaurem Anilin (SCHIFF, *A.* 140, 127). — Kleine Säulen, löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erwärmen in SO_2, H_2O und Diäthylidendiphenamin.

Aethylidendiphenamin $C_{14}H_{16}N_2 = N_2(C_6H_5)_2.C_2H_4.H_2$. *Bildung.* Aldehyd und

nilin wirken bei gewöhnlicher Temperatur heftig auf einander ein. Man mischt im Kältegemisch (Kochsalz und Eis) Aldehyd mit überschüssigem Anilin, überlässt das Produkt einige Wochen sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur und erhitzt schliesslich einige Stunden auf 100°. Dann sind Aethyliden- und Diäthylidendiphenamin entstanden. Dem Rohprodukt wird durch verdünnte Essigsäure das freie Anilin entzogen, dann wäscht man mit Wasser, schmilzt die Masse und entwässert mit $CaCl_2$. Man löst nun in Aetheralkohol, verdampft die filtrirte Lösung in einer Retorte, erhitzt den Rückstand längere Zeit bei 100—110°, und scheidet die beiden Basen durch Auskochen mit Alkohol. Aethylidendiphenamin wird davon nur sehr wenig gelöst, das Diäthylidendiphenamin aber reichlich. — Gelbe, sphärische Aggregate. Verbindet sich nur mit stärkeren Säuren. — $2(C_{14}H_{16}N_2.HCl).HgCl_2$ (bei 100°). Gelber, flockig-krystallinischer Niederschlag. Geht bei 130° über in $2C_{14}H_{16}N_2.HgCl_2$. — $(C_{14}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag.

Diäthylidendiphenamin $C_{16}H_{18}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_4)_2$. *Bildung.* Siehe Aethylidendiphenamin. Entsteht auch aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und Anilin bei 150—170° (SCHIFF, *B.* 3, 415). — Rothe harzige Masse. Verbindet sich mit Jodäthyl. — $C_{16}H_{18}N_2.HgCl_2$. — $(C_{16}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag.

Aethylidendiäthyldiphenamin $C_{18}H_{24}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Aldehyd (SCHIFF, *A.* 140, 95). — Dicke, bittere Flüssigkeit. — $(C_{18}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Aldehydammoniak und Phenylsenföl (R. SCHIFF, *B.* 9, 567). Erwärmt man (1 Mol.) Phenylsenföl mit (2 Mol.) Aldehydammoniak und genügend absolutem Alkohol auf 100° im Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus von der Formel $C_{15}H_{21}N_3O_2S_2 = 2C_6H_5N.CS + 4C_2H_4O.NH_3 - 2H_2O - NH_3$. — Silberglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 148°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Benzol. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien unter Entbindung von Aldehyd. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetylphenylthioharnstoff $(N.C_6H_5.H)CS(NH.C_2H_3O)$. — Leitet man Salzsäuregas in eine Chloroformlösung der Substanz, so fällt das salzsaure Salz gallertartig aus.

Chloral und Anilin. **Trichloräthylidendiphenamin** $C_{14}H_{13}Cl_3N_2 = N_2(C_6H_5)_2(CH.CCl_3)H_2$. *Bildung.* Chloral wirkt sehr heftig auf Chloral ein (WALLACH. *B.* 5, 251). — Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in Wasser, zersetzt sich beim Kochen damit. Wird von Säuren sehr leicht zerlegt unter Abscheidung von Anilin. — Nach AMATO (*B.* 9, 198) lassen sich leicht Verbindungen mit 1 und 2 Mol. Salzsäure darstellen. Das Monohydrochlorid ist krystallinisch, unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 196°. Es ist in Alkohol leichter löslich als die freie Base. Die Lösung zersetzt sich schon in der Kälte. Im trocknen Zustande kann es noch 1 Mol. HCl. aufnehmen, welches oberhalb 60° sich wieder abtrennt. — $(C_{14}H_{13}Cl_3N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (AMATO). —

Versetzt man eine Gemenge von Chloral und überschüssigem **Dimethylanilin** in der Kälte allmählich mit $ZnCl_2$, so entsteht das Condensationsprodukt $C_{42}H_{51}N_5$ (s. Pentaphenyläthan $C_{32}H_{26}$). — Erwärmt man Chloral mit (weniger) Dimethylanilin und Chlorzink, so entsteht Hexamethyltriamidotriphenylmethan (s. Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$).

2. Verbindungen des Isovaleraldehyds.

Amylidenanilin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus äquivalenten Mengen Anilin und Isovaleraldehyd in der Kälte (LIPPMANN, STRECKER *B.* 12, 74). — Schiefprismatische Krystalle (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 97°. Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren gespalten. — $C_{11}H_{15}N.HCl$. Krystalle — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Diamylidendiphenamin $C_{22}H_{30}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Anilin bei 100° (SCHIFF *A. Spl.* 3, 350). — Gelbes, dickes Oel. Verbindet sich nicht mit Säuren und Platinchlorid. (SCHIFF, *B.* 12, 298).

3. Derivate des Önanthols.

Anilinönantholsulfit $(C_6H_5.NH_2)_2.SO_2.2C_7H_{14}O$. *Bildung.* Beim Vermischen von Önanthol mit einer ätherischen Lösung von Anilinsulfit (SCHIFF, *A.* 140, 129). — Nadeln.

Diönanthylidendiphenamin $C_{26}H_{38}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_7H_{14})_2$. *Bildung.* Aus Önanthol und Anilin (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 351). Beim Erhitzen von Carbanilid mit Önanthol (SCHIFF, *A.* 148, 336). — Gelbes Oel, ohne basische Eigenschaften. — Verbindet sich mit Isoamyljodür bei 100° zu $C_{26}H_{38}N_2.C_5H_{11}J$; terpentinartig, in H_2O unlöslich.

Diäthylönanthylidendiphenamin $C_{23}H_{34}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Önanthol (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 362). — Gelbes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 215—220°. Verbindet sich nicht mit Säuren und Chloriden.

Diallylönanthylidendiphenamin $C_{25}H_{34}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_3H_5)_2C_7H_{14}$. *Bildung.*

Aus Allylanilin und Önanthol (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 364). — Gelbes Oel, ohne basische Eigenschaften.

Önanthylidenthiocarbanilid $C_{20}H_{24}N_2S = N_2.CS.(C_6H_5)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Aus Önanthol und Thiocarbanilid bei niedriger Temperatur; bei 150—160° entsteht nur Diönanthylidendiphenamin. $3CS(NH.C_6H_5)_2 + 6C_7H_{14}O = 3N_2(C_6H_5)_2(C_7H_{14})_2 + 2H_2O + 2CO_2 + H_2S + CS_2$ (SCHIFF, *A.* 148, 335). — Undeutlich krystallinisch, ohne basische Eigenschaften. Löslich in Aether (Unterschied von Thiocarbanilid).

4. Akroleïn und Anilin.

Diallylidendiphenamin $C_{18}H_{18}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_3H_4)_2$. *Bildung.* Aus Anilin und Akroleïn bei starker Abkühlung (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 358). — Gelb, firnissartig, wenig löslich in Alkohol. — Giebt bei der trocknen Destillation Chinolin C_9H_7N. — $(C_{18}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

5. Derivate des Furfurols..

Furfuranilin $C_{17}H_{18}N_2O_2$. *Bildung.* Man löst 46 Thle. Anilin und 65 Thle. salzsaures Anilin in 400 Thln. warmen Alkohols und giebt die Lösung von 48 Thln. Furfurol in 400 Thle. Weingeist hinzu. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Furfuranilin (STENHOUSE, *A.* 156, 199; vergl. SCHIFF, *A.* 201, 355). $C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HCl + C_5H_4O_2 = C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl$. — Das freie Furfuranilin erhält man beim Uebergießen des salzsauren Salzes mit Ammoniak. Es ist hellbraun, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich an der Luft oder beim Kochen mit Alkohol. — $C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl$. Kleine purpurfarbene Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{18}N_2O_2.HNO_3$.

Furfurol und m-Nitranilin verbinden sich zu $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).NH_2.C_5H_4O_2$. (SCHIFF, *A.* 201, 357). — Chromgelbe Krusten (aus Alkohol). Schmilzt bei 100—120° unter Abgabe von Wasser.

$C_{11}H_{10}N_2O_4.HCl$. Kupferglänzende Blättchen; löslich in Alkohol mit tiefkarmesinrother Farbe.

Furfurol und Dimethylanilin. Verbindung $C_{21}H_{24}N_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Furfurol und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *A.* 206, 141). — *Darstellung* wie bei Tetramethyldiamidotriphenylmethan (s. Triphenylmethan).

Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn. Starke Base. Giebt beim Kochen mit Alkohol und Chloranil einen grünen, nicht lichtbeständigen Farbstoff. Absorbirt Brom unter Bildung eines rothbraunen Pulvers $C_{21}H_{24}N_2OBr_2$ (?), das durch mehr Brom in eine bromhaltige, dunkelgrüne Base übergeht.

$C_{21}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen). — Pikrat $C_{21}H_{24}N_2O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Grünlichgelbe, mikroskopische Nadeln; fast unlöslich in Alkohol.

Furfurol verbindet sich mit 2 Mol. **Diphenylamin** bei 150° zu einer öligen Base, deren salzsaures Salz bronzefarben ist, aber leicht Säure verliert (SCHIFF, *A.* 201, 356).

Phenylsenföl und Furfuramid verbinden sich beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösungen zu $C_{22}H_{19}N_3SO_4 = C_{15}H_{12}N_2O_3 + C_6H_5.NCS + H_2O$ (R. SCHIFF, *B.* 10, 1191). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Akohol und Aether. Das Krystallwasser (?) entweicht nicht im Vacuum und bei 100°.

6. Glyoxal, Glyoxylsäure und Anilin.

Verbindung $C_{28}H_{24}N_4$. *Bildung.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Glyoxal und Anilin (SCHIFF, *B.* 11, 831). $4C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_2O_2 = C_{28}H_{24}N_4 + 4H_2O$. — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (*A.* 140, 124). Geht bei längerem Schmelzen in einen isomeren, dunkelrothen Körper über. Beim Behandeln des Körpers mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure entstehen die Nitroderivate $C_{28}H_{20}(NO_2)_4N_4$ und $C_{28}H_{16}(NO_2)_8N_4$. — $(C_{28}H_{24}N_4.HCl)_2.PtCl_4$..

Anilglyoxylsäure $C_8H_7NO_2 = CH(N.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Anilin und (wässriger) Glyoxylsäure, die sehr lebhaft aufeinander einwirken (BÖTTINGER, *A.* 198, 222).

$Ba(C_8H_6NO_2)_2$. Gelb, äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Anilinsalz $C_8H_7NO_2.C_6H_5(NH_2)$.

Anhydrid der Anilglyoxylsäure $C_{16}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen des Anilinsalzes mit Wasser (P.). — Rothes Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser und in Salzsäure; leicht löslich in heißem Barytwasser, dabei allmählich in anilglyoxylsaures Salz übergehend.

Aceton und Anilin $C_9H_{11}N$. *Bildung.* Man mengt äquivalente Mengen Anilin und Aceton, unter Abkühlung, mit P_2O_5 und erhitzt hierauf 2 Tage lang auf 180° (ENGLER, HEINE, *B.* 6, 642). $(CH_3)_2CO + C_6H_5.NH_2 = (CH_3)_2.C : NC_6H_5 + H_2O$. Entsteht auch

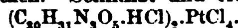
neben anderen, höher siedenden, Basen durch Erhitzen von Aceton mit salzsaurem Anilin auf 180° (PAULY, *A.* 187, 222). — Flüssig. Siedep. 200—220°.

Anilin und Zuckerarten.

Glykosanilid $C_{12}H_{17}NO_5 = (OH)_5.C_6H_7.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile Anilin und Glukose (SCHIFF, *A.* 154, 30). $C_6H_{12}O_6 + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_{17}NO_5 + H_2O$. — Glasartig. Wird von Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren in Anilin und Glukose gespalten.

Milchzucker und Anilin. Beim Erhitzen von 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Anilin entstehen, unter noch nicht ermittelten Umständen, zwei Körper $C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$ (SACHSSE, *B.* 4, 834). I. $2C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_5.NH_2 = C_{30}H_{49}NO_{21} + H_2O$ und II. $2C_{12}H_{22}O_{11} + 2C_6H_5.NH_2 = C_{36}H_{54}N_2O_{20} + 2H_2O$. — Beide Körper krystallisiren in Nadeln. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol und fast unlöslich in reinem Aether. Sie reduciren alkalische Kupferoxydlösung.

Caramel und Anilin $C_{30}H_{31}N_3O_5$. *Bildung.* Aus Caramel $C_6H_8O_4$ und Anilin bei 200° (SCHIFF, *B.* 4, 908). $2C_6H_8O_4 + 3C_6H_5.NH_2 = C_{30}H_{31}N_3O_5 + 3H_2O$. — Braune Flocken. Schmilzt und erstarrt glasartig. Leicht löslich in warmem Alkohol.


$(C_{30}H_{31}N_3O_5.HCl)_2.PtCl_4$.

2. Basen C_7H_9N.

1. **Toluidin** $CH_3.C_6H_4.NH_2$. a. o-Toluidin. *Bildung.* Durch Reduktion von o-Nitrotoluol; bei der Destillation von p-Amidotoluylsäure mit Kalk (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 77). — *Darstellung.* Da es nur schwer gelingt ein von p-Nitrotoluol freies o-Nitrotoluol darzustellen, so ist das aus Letzterem bereitete o-Toluidin meist verunreinigt durch p-Toluidin und wohl auch durch Anilin. Eine annähernde Trennung gelingt durch Ausfrieren des festen p-Toluidins. — Die Trennung des o-Toluidins vom p-Toluidin geschieht nach ROSENSTIEHL (*Bl.* 17, 7):

1. Durch Darstellung einer übersättigten Lösung der salzsauren Salze. Man giebt einen Krystall reinen o- oder p-Toluidinsalzes hinzu und bewirkt dadurch die Ausscheidung des einen oder andern Salzes. — 2. Durch Destillation mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Schwefelsäure (3 Thle. Toluidin, 1 Thl. Schwefelsäure). Das p-Toluidin ist eine stärkere Base und bleibt daher vorzugsweise im Rückstande. — 3. Durch Umkrystallisiren der Dioxalate aus Wasser. Das o-Toluidinsalz ist bedeutend löslicher. Eine genaue Trennung erfolgt durch Behandeln der Dioxalate mit Aether, wodurch nur das o-Salz ausgezogen wird. — Bei größeren Mengen an Basen löst man in Aether und fällt mit einer ätherischen Oxalsäurelösung. Erst fällt das p-Salz aus (IHLE, *J. pr.* [2] 14, 449). — Ist das o-Toluidin stark p-toluidinhaltig, so löst man 10 Thle. desselben in einem heißen Gemisch von 25 Thln. Wasser, $2^1/_2$ Thln. Oxalsäure und 6 Thln. conc. Salzsäure. Man lässt auf 60° erkalten und filtrirt das reine p-Toluidinoxalat ab. Zum Filtrat fügt man 2 Thle. Oxalsäure, wodurch ein schon o-toluidinhaltiges Salz ausfällt. Giebt die kalte Lösung mit Oxalsäure keinen Niederschlag mehr, so ist nur noch sehr wenig p-Toluidin in Lösung (BINDSCHEDLER, *B.* 6, 448). — SCHAD (*B.* 6, 1361) löst rohes o-Toluidin in heißer Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und krystallisirt das ausgeschiedene Salz zweimal aus kochendem Wasser um. o-Toluidinnitrat ist in Wasser schwerer löslich als p-Toluidin- und Anilinnitrat. Man setzt nun die Base in Freiheit, bindet sie an Salzsäure und krystallisirt das salzsaure Salz zweimal aus Wasser um. Dadurch werden höher siedende Basen entzogen und das o-Toluidin ist rein. — Kocht man rohes o-Toluidin 16 Stunden lang mit der äquivalenten Menge Eisessig, so entsteht vornehmlich p-Acettoluid. Man destillirt die freien Basen und die Essigsäure ab, zerlegt das Destillat durch Kochen mit Natron und behandelt das erhaltene Basengemenge wieder mit Essigsäure. Es entsteht o-Acettoluid, das in Wasser viel leichter löslich ist als p-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 162). o-Acettoluid lässt sich genau wie Acetanilid vom p-Acettoluid trennen, durch Lösen in Essigsäure und Versetzen mit Wasser (s. S. 936).

o-Toluidin ist eine bei — 20° nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 1,003 bei 20,2° und 0,998 bei 25,5° (BEILSTEIN, KUHLBERG); Siedep.: 198,4—198,5° bei 735,4 mm (BRÜHL, *A.* 200, 189).

Reaktionen des o-Toluidins. o-Toluidin in Schwefelsäure ($H_2SO_4.H_2O$) gelöst, giebt mit einer Lösung von CrO_3 in $H_2SO_4.H_2O$ eine blaue Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in ein beständiges Rothviolett übergeht (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 200). Giebt man zur Lösung von o-Toluidin in $H_2SO_4.H_2O$ etwas Salpetersäure, so entsteht eine Orangefärbung (LORENZ, *A.* 172, 180). — Zur ätherischen Lösung der Base wird ein gleiches Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung gegeben. Die wässrige Schicht färbt sich gelb bis braun. Bei Gegenwart von Anilin würde sie blau gefärbt sein. (Nachweis von Anilin neben o-Toluidin. Vrgl. ROSENSTIEHL, *J.* 1876, 700). Der Aether wird abgehoben und mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Er färbt sich

dadurch rothviolett (ROSENSTIEHL). — Fügt man zur Lösung eines p-Toluylendiaminsalzes [$C_7H_6(NH_2)_2$; Schmelzp.: 64°] eine Spur o-Toluidinsalz und dann $FeCl_3$ ($K_2Cr_2O_7$ oder MnO_2), so tritt eine grüne Färbung auf (Unterschied von p- und m-Toluidin) (NIETZKI, *B.* 10, 1157).

Quantitative Trennung des o-Toluidins vom p-Toluidin. Man löst in Aether und fällt das p-Toluidin mit Oxalsäure (s. p-Toluidin).

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 75.

$C_7H_9N.HCl + H_2O$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 37,4 Thle. (ROSENSTIEHL). Löslich in 1 Thl. Alkohol. — $C_7H_9N.HNO_3$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19,2° lösen 10,01 Thl; 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 16,5° 23,5 Thle. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 7,8 Thle; 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 21,5° 1,6 Thle. — Das Oxalat bildet kleine Blättchen. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 2,38 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84%) lösen bei 21° 2,68 Thle; 100 Thle. käuflichen Aethers lösen bei 21° 0,65 Thle. — $(C_7H_9N)_4.4HCy.FeCy_2$ (EISENBERG, *A.* 205, 271).

Additionsprodukte. $2(C_7H_9N.HCl).ZnCl_2$. Tafeln. In Wasser sehr löslich (BIBANOW, *J.* 1874, 747). — $2C_7H_9N.HgCl_2$ (?). Krystallinisch. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 113—115°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. — $2C_7H_9N.HgBr_2$. Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 103—104° (KLEIN, *B.* 13, 835). — $2C_7H_9N.HgJ_2$. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 40—50° (KLEIN).

p-Chlortoluidin C_7H_8ClN ($CH_3 : NH_2 : Cl = 1:2:4$) (?). *Bildung.* Entsteht, neben o-Toluidin, beim Behandeln von o-Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 81).—Blättchen. Schmelzp.: 29,5°. Siedep.: 241°. — $C_7H_8ClN.HCl$. Kleine Tafeln. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 3,71 Thle. Salz.

Wahrscheinlich ist obiges Chlortoluidin identisch mit jenem, das durch Reduktion aus p-Chlor-α-Nitrotoluol entsteht (ENGELBRECHT, *B.* 7, 797). Dasselbe schmilzt bei 28—29° und sein Acetylderivat $C_7H_7ClN(C_2H_3O)$ bei 139—140°. (Vrgl. WROBLEVSKY, *A.* 168, 201). — Der Formel ($CH_3 : NH_2 : Cl = 1:2:4$) entspricht auch das Chlortoluidin, welches aus gewöhnlichem Dinitrotoluol resultirt, sobald die NH_2-Gruppe an der o-Stelle durch NH_2 vertreten ist (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 337).

Dichlortoluidin $C_7H_7Cl_2N$ ($CH_3 : Cl : Cl : NH_2 = 1:2:4:6$) (?). *Bildung.* Aus Dichlornitrotoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 213). — Blätter. Schmelzp.: 88°. Siedep.: 259°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Bromtoluidine $C_7H_8BrN = CH_3.C_6H_3Br.NH_2$.

1. (a-)m-Brom-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Bromiren von o-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 162); aus m-Brom-o-Nitrotoluol (GRETE, *A.* 177, 249). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 57,5—58°. Siedep.: 240°. Kann in p-Dibromtoluol übergeführt werden. — $C_7H_8BrN.HCl$. Nadeln. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 183°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 4,92 Thle. (W.). — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. — $(C_7H_8BrN)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln (G.).

2. (v-)m-Brom-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:2:3$). *Bildung.* Durch Reduktion von (v-)m-Brom-o-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Flüssig. Giebt mit Brom Dibrom-o-Toluidin (Schmelzp.: 46°). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° dasselbe Dibromtoluidin und daneben Bromtoluidin (Schmelzp.: 55°).

3. p-Brom-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Brom-o-Nitrotoluol (KÖRNER, *Z.* 1869, 636; HÜBNER, WALLACH, *A.* 154, 298; vrgl. WROBLEVSKY, *A.* 168, 177); aus Dinitrotoluol durch Ueberführung in o-Nitro-p-Toluidin und Austausch der NH_2-Gruppe gegen Cl und der NO_2-Gruppe gegen NH_2 (HEYNEMANN, *A.* 158, 340). — Blätter. Schmelzp.: 32° (HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 799). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253—257°. — $C_7H_8BrN.HCl$. Rhombische, sechsseitige Tafeln (H., R.) — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Lange rhombische Tafeln. 1000 Thle. Wasser von 11,5° lösen 8,27 Thle. (WROBLEVSKY) und bei 17° 9 Thle. Salz (HEYNEMANN). — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4$. Schwer lösliche Blätter.

Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N$ ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf (4 Mol.) in salzsaures o-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 187). — Nadeln. Schmelzp.: 50 (W.); 45—46° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 966). Verbindet sich nur mit concentrirten Mineralsäuren. Giebt mit Aethylnitrit (s-)m-Dibromtoluol.

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N$. *Bildung.* Aus o-Toluidin und Brom (GERVER, *A.* 169, 379). — Schmelzp.: 105—106°. — Durch Zusatz von Brom zu o-Toluidinsulfonsäure erhielt GERVER ein mit obigem übereinstimmendes Tribromtoluidin, das aber bei 112° schmolz. — NEVILE und WINTHER erhielten durch Bromiren von o-Toluidin nur Dibromtoluidin.

p-Jodtoluidin C_7H_8JN ($CH_3 : NH_2 : J = 1:2:4$). *Bildung.* Aus p-Jod-o-Nitrotoluol (HEYNEMANN, *A.* 158, 338). — Nadeln. Schmelzp.: 48—49°. Siedet unter starker

[Ers]etzung bei 273°. — $C_7H_8J.HNO_3$. Blättchen. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 9,5 [Th]le. Salz.

Dibromjodtoluidin $C_7H_6Br_2JN$ ($CH_3:NH_2:Br:J:Br = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* [A]us Dibromjodnitrotoluol $C_7H_4Br_2J(NO_2)$ (Schmelzp.: 69°) (WROBLEVSKY, *A.* 192, 210). — Nadeln. Schmelzp.: 64°. Wird von Natriumamalgam in o-Toluidin übergeführt.

Nitrotoluidine $C_7H_8N_2O_2$. 1. o-Nitro-o-Toluidin ($CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:6$) (?). [B]ildung. Durch partielle Reduktion des flüssigen Dinitrotoluols, welches beim [N]itriren von o-Nitrotoluol entsteht (CUNERTH, *A.* 172, 223). — Lange, hellgelbe Nadeln. [S]chmelzp.: 94,5°. Giebt mit Aethylnitrit o-Nitrotoluol. — Das Acetylderivat schmilzt [b]ei 155,5°, das Benzoylderivat bei 145—146°.

2. m-Nitrotoluidin ($CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Eintragen von [o]-Acettoluid in Salpetersäure von 45° B. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 345). — [C]itronengelbe, kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Al[k]ohol, sehr schwer in kochendem Wasser. Verbindet sich nicht mit Säuren. Giebt beim [B]ehandeln mit Aethylnitrit m-Nitrotoluol und beim Ersatz von NH_2 durch Br o-Brom-[(]m-Nitrotoluol.

Dinitrotoluidin $C_7H_7N_3O_4$ ($CH_3:NH_2:NO_2:NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim [B]ehandeln von Dinitro-o-Kresoläthyläther oder Dinitro-o-Kresol-p-Nitrobenzyläther mit [a]lkoholischem Ammoniak (STÄDEL, *B.* 14, 900). — Gelbe Säulen oder breite, lange [T]afeln. Schmelzp.: 208°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, löslich in über 100 Thln. [s]iedendem Toluol.

Bromnitrotoluidine $C_7H_7BrN_2O_2$. 1. ($CH_3:NH_2:NO_2:Br = 1:2:3:5$). *Bil[d]ung.* o-Acettoluid wird bromirt und dann das Brom-o-Acettoluid in rauchende Sal[p]etersäure eingetragen. Man zerlegt die Acetylverbindung durch Kochen mit Kalkmilch [(]WROBLEVSKY, *A.* 192, 206). — Orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 139° (W.); 143° [(]NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 969). Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches Bromnitrotoluol.

2. ($CH_3:NH_2:Br:NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Durch Bromiren von m-Nitro-o-To[l]uidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 180,3—181,3°. Giebt mit Aethyl[n]itrit s-Bromnitrotoluol.

Alkylderivate des o-Toluidins.

Methyltoluidin $C_8H_{11}N = C_7H_7.NH(CH_3)$. — *Darstellung.* Aus Nitrosomethyltoluidin [m]it Zinn und Salzsäure (NÖLTING, u. a., *B.* 11, 2279). — Siedep.: 207—208°. Spec. Gew. = 0,973 bei 15°.

Nitrosomethyltoluidin. *Darstellung.* Aus rohem Methyltoluidin wie Nitrosomethyl[an]ilin (NÖLTING).

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = C_7H_7.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Destillation von Trimethyltoluidinhydrat (THOMSEN, *B.* 10, 1586; NÖLTING, *B.* 11, 2279). — Flüssig. Siedep.: 183°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_3FeCy_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1826).

Trimethyltoluidinjodür $C_{10}H_{16}NJ = C_7H_7.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* o-Toluidin wird wiederholt mit Jodmethyl behandelt (THOMSEN, *B.* 10, 1586); beim Erhitzen von Trimethylanilinjodür $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230° (HOFMANN, *B.* 10, 1585). — Nadeln.

Phenyltoluidin $C_{13}H_{13}N = C_7H_7.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylamin und Ditolylamin, beim Erhitzen von o-Toluidin mit salzsaurem Anilin auf 280° (GIRARD, WILLM, *Bl.* 25, 248). — Schmelzp.: 41°. Siedep.: 297—299°. Giebt mit Salpetersäure eine violettblaue Färbung.

Ditolylamin $C_{14}H_{15}N = NH(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Siehe Phenyltoluidin. — Flüssig. Siedep.: 304—308°.

Säurederivate des o-Toluidins.

Formotoluid $C_8H_9NO = C_7H_7.NH(CHO)$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von o-Toluidin mit Ameisensäure (LADENBURG, *B.* 10, 1129). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 56,5—57,5°. Siedep.: 288°. Sehr löslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Ameisensäure und o-Toluidin. Längere Zeit für sich zum Kochen erhitzt, entstehen o-Toluidin, Methenylditolylamin, CO und CO_2.

Polyformotoluid $(C_7H_7.NH.CHO)_x$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Mengen [o]-Toluidin und Oxalsäure, so lange noch Gase entweichen (LADENBURG, *B.* 10, 1128). — [N]adeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 211°. In Aether und kaltem Alkohol so gut wie un[lös]lich, leicht löslich in heißem Eisessig oder Toluol. Wird von verdünnter Schwefelsäure [s]elbst bei 150° nicht angegriffen.

Acettoluid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 107°. Siedep.: 296°. 1000 Thle. Wasser von 19° lösen 8,6 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 77). [W]ird von $KMnO_4$ zu Acetyl-o-Amidobenzoësäure oxydirt.

Thiacet-o-Toluid $C_9H_{11}NS = C_7H_7.NH.CS.CH_3$. Schmelzp.: 67—68° (WALLAC *B.* 13, 529).

Acetchlortoluid $C_9H_{10}ClNO = C_7H_6Cl.NH.(C_2H_3O)$. Blättchen. Schmelzp.: 139—14((ENGELBRECHT, *B.* 7, 797).

Acet-m-Bromtoluid $C_9H_{10}BrNO = C_7H_6Br.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Bromir von o-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 162). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—15 Leicht löslich in Alkohol.

Acetdibromjodtoluid $C_7H_8Br_2JNO = C_7H_4Br_2J.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus I bromjodtoluidin und Chloracetyl (WROBLEVSKY, *A.* 192, 211). — Kleine Nadeln (aus Wei geist). Schmelzp.: 121°.

Acetnitrotoluide $C_9H_{10}N_2O_3 = C_7H_6(NO_2).NH(C_2H_3O)$. 1. Acet-o-Nitrotolui *Bildung.* Aus o-Nitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 94,5°) und Essigsäureanhydrid bei 1 (CUNERTH, *A.* 172, 226). — Prismen. Schmelzp.: 155,5°.

2. Acet-m-Nitrotoluid. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Acettoluid in Salpet säure von 45° B. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 345). — Mikroskopische Nadeln (a Wasser). Schmelzp.: 196—197°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter Alkohol.

Methylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_7H_7.N(CH_3)C_2H_3O$. Schmelzp.: 55—56°. Siede 260° (NÖLTING, *B.* 11, 2279).

o-Tolylglycin $C_9H_{11}NO_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 15—20 Minut langem Kochen von o-Toluidin mit Chloressigsäure und Wasser (STAATS, *B.* 13, 137). Speerförmige Krystalle. Schmelzp.: 149—150° (S.). Blättchen; Schmelzp.: 143° (COSAC 13, 1091). Reducirt in der Wärme Silberlösung unter Spiegelbildung. — Das Kupfers $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$ bildet lange, blaugrüne Nadeln (COSACK).

o-Tolylsuccinimid $C_{11}H_{11}NO = C_7H_7.NC_4H_4O$. *Bildung.* Durch Erhitzen v o-Toluidin mit Bernsteinsäure (MICHAEL, *B.* 10, 579). — Krystallbüschel. Schmelzp.: 7 Siedet unzersetzt bei 338—340° bei 733 mm. (BECHI, *B.* 12, 25, 321). Wird von KMn zu Oxysuccinyl-p-Amidobenzoësäure oxydirt. In Wasser leicht löslich.

o-Tolylsuccinaminsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = C_7H_7.NH.C_4H_4O_2.OH$. *Bildung.* Bei Kochen von Tolylsuccinimid mit Barytwasser (BECHI, *B.* 12, 322). — Nadeln. Schmelz 97°. Zerfällt in höherer Temperatur in Wasser und o-Tolylsuccinimid. — $Ba(C_{11}H_{12}NO$ $+ H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Körnige Masse.

Tolylsuccinamid $C_{11}H_{14}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitz von o-Tolylsuccinimid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BECHI). — Blättche Schmelzp.: 160°.

o-Succintoluid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Zusamme schmelzen von Bernsteinsäure mit 2 Mol. o-Toluidin und Entfernen des gleichzeit entstandenen Tolylsuccinimids durch Ausziehen mit Wasser (BECHI). — Feine Nadel Schmelzp.: 100°. Zerfällt beim Erhitzen in o-Toluidin und Tolylsuccinimid. In Wass sehr wenig löslich, ziemlich leicht in Alkohol.

o-Toluolsulfonsäure-o-Toluid $C_{14}H_{15}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_4.CH$ Schmelzp.: 134° (MÜLLER, *B.* 12, 1348).

Kohlensäurederivate des o-Toluidins.

o-Tolylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. Blättchen (aus Alkoho Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, mäßig leicht in heißem Wass gar nicht in kaltem (COSACK, *B.* 13, 1089).

Ditolylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus o-Toluidin u $CO.Cl_2$ oder durch Erhitzen von o-Toluidin mit Harnstoff (GIRARD, *B.* 6, 444).] der Einwirkung von Wasser oder alkoholischem Kali auf o-Toluylsäure-Isonitrilchlo $CH_3.C_6H_4.NCCl_2$ (LACHMANN, *B.* 12, 1349). Beim Erhitzen von salzsaurem o-' luidin mit Cyanamid auf 100° (BERGER, *B.* 12, 1859). Aus o-Tolylisocyanat $CO.NC_7H_7$ u Wasser (NEVILE, WINTHER, *B.* 12, 2325). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 243° (N., W 250° (L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, leich in Nitrobenzol.

o-Tolylcarbaminsäure $C_8H_9NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2H$. **Aethylester** (o-Tolylureth $C_{10}H_{13}NO = NH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und o-Toluid bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf o-Toluylisonitrilchlorid $CH_3.C_6H_4.NC$ (LACHMANN, *B.* 12, 1349). — Krystalle. Schmelzp.: 46°; 42° (COSACK, *B.* 12, 1450; 1090); 45—46° (NEVILE, WINTHER, *B.* 12, 2324). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich kaltem Alkohol, Benzol, Ligroïn.

Isobutylester $C_{12}H_{17}NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Chlorameis

säureisobutylester und o-Toluidin (MYLIUS, *B.* 5, 974). — Oel. Wird bei — 10° nicht fest. Siedet bei 275—280° dabei zum Theil in Tolylisocyanat und Isobutylalkohol zerfallend.

o-**Tolylisocyanat** $C_7H_7.N.CO$. *Bildung.* Aus Tolylcarbaminsäureäthylester und P_2O_5 (GIRARD, *B.* 6, 445). — Flüssig. Siedep.: 186°. Riecht heftig. Wird durch wenig Triäthylphosphin in eine feste, polymere Modifikation übergeführt (NEVILE, WINTHER).

o-**Tolylthioharnstoff** $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus o-Tolylsenföl und NH_3 (STAATS, *B.* 13, 136). — Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in Aether.

Aethyl-o-Tolylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus o-Tolylsenföl und Aethylamin (STAATS). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether.

Phenyl-o-Tolylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Toluidin (GIRARD); aus o-Tolylsenföl und Anilin (STAATS, *B.* 13, 137). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 139° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Salzsäure in Anilin und o-Tolylsenföl.

Di-o-Tolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus o-Toluidin, CS_2 und Alkohol (GIRARD, *B.* 4, 985). — Nadeln. Schmelzp.: 165° (G.); 158° (BERGER, *B.* 12, 1854); 156°; Siedep.: 216—218° (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Aether (B.).

o-p-**Tolylthioharnstoff** $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus o-Tolylsenföl und p-Toluidin (GIRARD). — Nadeln. Zerfällt durch heifse Salzsäure in p-Toluidin und o-Tolylsenföl.

o-**Tolylsenföl** $C_7H_7.N.CS$. *Bildung.* Beim Kochen von Ditolylthioharnstoff mit rauchender Salzsäure (GIRARD, *B.* 6, 445). — Flüssig. Siedep.: 239°.

o-**Tolylthiourethan** $C_{10}H_{13}NSO = C_7H_7.N.C(SH).OC_2H_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von (3 Thln.) o-Tolylsenföl mit (4 Thln.) absolutem Alkohol auf 130° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 161). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. — $Ag.C_{10}H_{12}NSO$. Weifser Niederschlag, unlöslich in NH_3.

Der **Methyläther** $C_7H_7N.C(SCH_3)(OC_2H_5)$ und **Aethyläther** $C_7H_7N.C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$ werden aus dem Silbersalz mit CH_3J, resp. C_2H_5J bereitet. Es sind Oele, die nicht ganz ohne Zersetzung oberhalb 250° sieden.

o-**Tolylsenfölglykolid** $C_{10}H_9NSO_2 = C_7H_7.N.C\Big\langle{S.CH_2 \atop O.CO}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von o-Tolylsenföl mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150° (VÖLTZKOW, *B.* 13, 1579). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in CO_2, o-Toluidin und Thioglykolsäure.

o-Tolyldiamidine. **Methenyldi-o-Tolyldiamin** $C_{15}H_{16}N_2 = CH.(NC_7H_7).NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von o-Formotoluid für sich; aus Formotoluid, o-Toluidin und PCl_3 (LADENBURG, *B.* 10, 1260). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—153°. Löst sich in verdünnter Salzsäure erst beim Kochen. — $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Bromid $C_{15}H_{16}N_2.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Methenylditolyldiamin in CS_2 (LADENBURG). — Gelbe Prismen (aus Eisessig).

Aethenyldi-o-Tolyldiamin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.CH(NC_7H_7).NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus o-Toluidin, Eisessig und PCl_3 (LADENBURG, *B.* 10, 1262). — Nadeln. Schmelzp.: 140,5°. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

Di-o-Tolylguanidin $C_{15}H_{17}N_3 = NH.C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Entschwefeln von Ditolylthiocarbamid mit Bleizucker und Kali, in Gegenwart von NH_3 (BERGER, *B.* 12, 1855). — Krystalle. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Aether. — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Cyanid $C_{17}H_{17}N_5 = C_{15}H_{17}N_3(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine ätherische Lösung von Ditolylguanidin (BERGER). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 173,5—174,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

β-**Phenyldi-o-Tolylguanidincyanid** $C_{23}H_{21}N_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Di-o-Tolylguanidincyanid mit Anilin (BERGER, *B.* 13, 994).

$C_{23}H_{21}N_5.HCl + H_2O$. Braunrothe, feine Nadeln mit violettem Flächenschimmer (aus Alkohol). Aeufserst schwer löslich in heifsem absolutem Alkohol. Zersetzt sich oberhalb 100°.

Oxalylditolylguanidin $C_{17}H_{15}N_3O_2 = NH.C\Big\langle{N.C_7H_7.CO \atop N.C_7H_7.CO}$. Beim Uebergiefsen von Ditolylguanidincyanid mit verdünnter Salzsäure (BERGER, *B.* 12, 1856). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 206—207,5°.

Ditolylparabansäure $C_{17}H_{14}N_2O_3 = CO\langle{N.C_7H_7.CO \atop N.C_7H_7.CO}$. *Bildung.* Beim E einer alkoholischen Lösung von Oxalylditolylguanidin mit conc. Salzsäure (BERG 12, 1856). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 202,5—203,5°.

Tri-o-Tolylguanidin $C_{22}H_{23}N_3 = N(C_7H_7).C.(NC_7H_7.H)_2$. *Bildung.* Aus o-D harnstoff, o-Toluidin und PCl_3; durch Erhitzen von o-Ditolylthioharnstoff mit o-To oder mit o-Toluidin, Alkohol und PbO (GIRARD, *B.* 6, 445). — Blättchen. Schm 130—131° (BERGER, *B.* 12, 1857). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Z mit CS_2 bei 180° in Di-o-Tolylthioharnstoff und o-Tolylsenföl.—$(C_{22}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ (BE

Cyanid $C_{24}H_{23}N_5 = C_{22}H_{23}N_3(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan i ätherische Lösung von Tritolylguanidin und Verdunsten der Lösung im Vacuum (BE *B.* 12, 1857). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Löst sich leicht in kaltem Alkoh wird daraus durch Wasser harzig gefällt.

Oxalyltritolylguanidin $C_{24}H_{21}N_3O_2 = C_7H_7N.C\langle{N.C_7H_7.CO \atop N.C_7H_7.CO}$. *Bildung.* Versetzen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Tritolylguanidincyanid mi centrirter Salzsäure (BERGER, *B.* 12, 1858). — Gelbe, rhombische Blättchen. Schm 179°. Leicht löslich in CS_2, schwer in Aether. Liefert beim Kochen mit Alkoho Salzsäure Ditolylparabansäure.

b. m-Toluidin. *Bildung.* Durch Reduktion von m-Nitrotoluol (BEILSTEIN, BERG, *A.* 156, 83). — *Darstellung.* Man löst m-Nitrobenzylidenchlorid $C_6H_4(NO_2).CH$ Alkohol, setzt ziemlich viel Salzsäure hinzu und trägt allmählich Zinkstaub ein, doch s die Temperatur nicht über 12° steigt. Wird die alkoholische Lösung durch Wasser nicht getrübt, so erwärmt man und unterhält 2 Stunden lang eine kräftige Wasserstoffentwickelu alle gechlorte Base zu reduciren (WIDMANN, *B.* 13, 677). — Nach STEINER und V (*Bl.* 35, 429) entsteht bei dieser Darstellungsweise immer nur (auch bei Anwe von Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure oder elektrolytischem Wasserstoff, a Stelle von Zinkstaub und HCl) ein gelber, in Alkohol löslicher Körper $C_{14}H_{18}N_2Cl$

Nachweis und Trennung vom o-Toluidin. Man bindet die Basen an scheidet das meiste o-Salz durch Krystallisation ab und führt die Basen der Mutte in Dimethylderivate über. Letztere werden fraktionnirt, oder durch Behandeln der salz Salze mit Natriumnitrit wird das schwer lösliche salzsaure Nitrosodimethyl-m-Toluidin stellt (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1802).

Flüssig. Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 0,998 bei 25°. Wird bei — 13° nich Die Lösung der Base in $H_2SO_4.H_2O$ färbt sich auf Zusatz einer Lösung von C $H_2SO_4.H_2O$ blos gelbbraun. Setzt man zu der Lösung von m-Toluidin in H_2SO etwas Salpetersäure, so entsteht sehr bald eine dunkelrothe Färbung. Eine äth Lösung der Base mit dem gleichen Volumen Wasser und einigen Tropfen Chlorkalklösung versetzt, giebt eine trübe bräunlichgelbe Wasserschicht und eine lich schimmernde Aetherschicht. Die abgehobene ätherische Schicht mit dem gl Volumen Wasser und einem Tropfen verdünnter H_2SO_4 versetzt, liefert eine sc violette Färbung der untern Schicht (LORENZ, *A.* 172, 180). — Ein Gemenge von r Blutlaugensalz und Aetzkali giebt mit m-Toluidin eine bei 219° schmelzende und i gelben Nadeln sublimirende Verbindung (BARSILOWSKY, *B.* 11, 2155).

Salze: LORENZ, *A.* 172, 181. — $C_7H_9N.HCl$. Blättchen. 100 Thle. Wasser v lösen 96,30 Thle; 100 Thle. Weingeist (von 94%) lösen bei 9° 61,91 Thle. Salz. — ($HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, feine Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser (WIDMANN). — C_7H_9N. Grofse rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 16,42 Thle; 100 Thle. A (94%) lösen bei 15° 46,09 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Nadeln. 100 Thle. Wass 14° lösen 6,25 Thle; 100 Thle. Weingeist (94%) lösen bei 15° 0,41 Thle.

Neutrales Oxalat $(C_7H_9N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, sehr unbeständig. Verliert beim W mit Aether Toluidin und geht beim Abdampfen mit Alkohol in das zweidrittelsaure $(C_7H_9N)_3(C_2H_2O_4)_2$ über. Dieses bildet rhombische Blättchen; 100 Thle. Wasser von 15 1,45 Thle; 100 Thle. Alkohol (94%) lösen bei 14° 0,96 Thle.; 100 Thle. Aether be 0,128 Thle. Salz. — Das Dioxalat $C_7H_9N.C_2H_2O_4$ bildet Nadeln. 100 Thle. Wasser lö 13° 2,65 Thle.; 100 Thle. Alkohol (94%) lösen bei 15° 1,77 Thle.; 100 Thle. lösen bei 15° 0,130 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_4.4HCy.FeCy_2$ (EISENBERG, *A.* 205, 270).

p-Chlortoluidin $C_7H_8ClN = (CH_3 : NH_2 : Cl = 1 : 3 : 4)$ (?). *Bildung.* Aus p- β-Nitrotoluol (ENGELBRECHT, *B.* 7, 797). — Blättchen. Schmelzp.: 18°. — C_7H_8Cl Blätter. — $(C_7H_8ClN)_2.H_2SO_4$. Blätter.

Das **Acetderivat** $C_7H_8ClN(C_2H_3O)$ schmilzt bei 130—131°. (Vrgl. WROBL *A.* 168, 205).

Trichlortoluidin $C_7H_6Cl_3N(CH_3 : Cl : NH_2 : Cl : Cl = 1:2:3:4:6)$ (?). *Bildung.* Aus Trichlornitrotoluol (Schmelzp.: 88,5°) mit Zinn und Salzsäure (SCHULTZ, *A.* 187, 278). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°. Färbt sich bei einigem Stehen rosa. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von viel Alkohol.

Das Acetylderivat schmilzt bei 190—191°, das **Benzoylderivat** bei 213°.

Bromtoluidine C_7H_8BrN. 1. (a-)o-Brom-m-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:3:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 172); durch Reduktion von (a-)o-Brom-m-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 969). — Krystalle. Schmelzp.: 78,4—78,8° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 962). Siedep.: 240°. Giebt mit Aethylnitrit o-Bromtoluol. Lässt sich in p-Dibromtoluol überführen. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Prismen.

Vielleicht ist dieses Bromtoluidin identisch mit demjenigen, welches HÜBNER und ROOS (*B.* 6, 801) durch Reduktion von nitrirtem o-Bromtoluol erhielten. Dasselbe war flüssig. Das salzsaure Salz bildete rhombische Täfelchen. 1 Thl. löste sich in 31,84 Thln. Wasser von 16,5°. — Vom salpetersauren Salze (kleine rhombische Tafeln) löste sich 1 Thl. in 79,36 Thln. Wasser von 19°. — Das Sulfat war sehr wenig löslich in Wasser.

2. Symmetrisches m-Bromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus symmetrischem m-Brom-m-Nitrotoluol (WROBLEVSKY, *A.* 192, 203). — Schmelzp.: 35—36° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). Siedep.: 255—260°. Spec. Gew. = 1,1442 bei 19°. Giebt mit Natriumamalgam m-Toluidin. Bleibt lange flüssig.

$C_7H_8BrN.HCl$. Tafeln. — $C_7H_8BrN.NHO_3$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 2,49 Thle. Salz. — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4$. Tafeln.

3. p-Bromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:3:4$). *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Toluol. — Prismen. Schmelzp.: 67° (WROBLEVSKY, *A.* 168, 177); 75° (HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 800); 30,6—32° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 972).

Dibromtoluidine $C_7H_7Br_2N$. 1. o-Dibromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1:3:5:6$). *Bildung.* Durch Bromiren von (s-)m-Brom-m-Toluidin. Durch Reduktion von o-Dibrom-m-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 83—85; 86,4°. Giebt mit Aethylnitrit (v-)o-Dibromtoluol.

2. (s-)m-Dibromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1:3:4:6$). *Bildung.* Entsteht, neben (v-)m-Dibrom-m-Toluidin, beim Bromiren von m-Acettoluid. Man trennt beide Dibromtoluidine durch Alkohol, in welchem das s-Derivat viel weniger löslich ist, als das v-Derivat. Beim Bromiren von p-Brom-m-Acettoluid (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 971). — Schmelzp.: 74,5—75,5°. Giebt beim Behandeln mit Aethylnitrit (a-)m-Dibromtoluol.

Das Acetylderivat $C_7H_5Br_2N(C_2H_3O)$ schmilzt bei 168—168,6°.

3. (v-)m-Dibromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1:2:3:6$). *Bildung.* Siehe (s-)m-Dibromtoluidin. — Schmelzp.: 33—35°. Giebt mit Aethylnitrit (v-)m-Dibromtoluol.

4. p-Dibromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1:2:3:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Dibrom-m-Nitrotoluol (Schmelzp.: 70°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 72,4—73,1°.

Das Acetylderivat schmilzt bei 144—145°.

5. p-m-Dibromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1:3:4:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-m-Dibrom-m-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 58—59°.

Tribromtoluidine $C_7H_6Br_3N$. 1. ($CH_3 : Br : NH_2 : Br : Br = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdämpfen in eine Lösung von salzsaurem m-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 195). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (W.); 100—101,6° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). Schwer löslich in Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit Tribromtoluol.

2. ($CH_3 : Br : NH_2 : Br : Br = 1:2:3:5:6$). *Bildung.* Durch Bromiren von p-Dibrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 73°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 93—94°.

3. ($CH_3 : NH_2 : Br : Br : Br = 1:3:4:5:6$). *Bildung.* Durch Bromiren von p-m-Dibrom-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 96—96,8°.

Tetrabromtoluidin $C_7H_5Br_4N(CH_3 : NH_2 : Br_4 = 1:3:2:4:5:6)$. *Bildung.* Durch Bromiren von m-Brom-m-Toluidin (Schmelzp.: 35—37°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Schmelzp.: 223—224°. Nicht sehr löslich in Alkohol.

p-Jodtoluidin C_7H_8JN ($CH_3 : NH_2 : J = 1:3:4$) (?). *Bildung.* Aus nitrirtem p-Jodtoluol (GLASSNER, *B.* 8, 561). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 188—189°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_7H_8JN.HCl$. Nadeln. — $C_7H_8JN.HNO_3$. Blätter. — $C_7H_8JN.H_2SO_4$. Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

o-Nitrotoluidin $C_7H_8N_2O_2(CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:2:3)$ (?). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 348). Man zerlegt das Acetyl-

derivat durch Kochen mit Alkohol und der äquivalenten Menge Aetzkali. — Lange, feine, safrangelbe Nadeln. Schmelzp.: 132—134°. Leicht löslich in Säuren, dabei wenig beständige Salze bildend. Giebt mit Aethylnitrit o-Nitrotoluol.

Bromnitrotoluidine $C_7H_7BrN_2O_2$. 1. (v-)o-Brom-o-Nitrotoluidin ($CH_3:NO_2:NH_2:Br = 1:2:3:6$). *Bildung.* Siehe das (s-)p-Nitroderivat. — Schmelzp.: 102—103°.

2. m-Brom-o-Nitrotoluidin ($CH_3:NH_2:Br:NO_2 = 1:3:5:6$). *Darstellung.* Durch Nitriren von (s-)m-Brom-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Schmelzp.: 87—88°. Giebt mit Aethylnitrit m-Brom-(s-)o-Nitrotoluol.

3. (s-)o-Brom-p-Nitrotoluidin ($CH_3:NH_2:NO_2:Br = 1:3:4:6$). *Bildung.* Entsteht, neben dem o-Nitroderivat, beim Nitriren von (a-)o-Brom-m-Acettoluid ($CH_3:NH_2:Br = 1:3:6$) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 972). — Dunkelgelbe bis braune Nadeln. Schmelzp.: 179—181°. Lässt sich in p-Dibrom-(s-)Nitrotoluol überführen.

Dibromnitrotoluidin $C_7H_6Br_2N_2O_2$($CH_3:NH_2:Br:NO_2:Br = 1:3:2:4:6$). *Bildung.* Durch Bromiren von (s-)o-Brom-p-Nitro-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER). — Dunkelgelbe bis braune Nadeln. Schmelzp.: 124°.

Methyltoluidin $C_8H_{11}N = C_7H_7.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus m-Toluidin und CH_3J (NÖLTING, *B.* 11, 2279). Man befreit das Produkt durch Ausfällen seiner ätherischen Lösung mit verd. H_2SO_4 vom freien Toluidin und behandelt dann den Rückstand mit Essigsäureanhydrid, welcher das Dimethyltoluidin unangegriffen lässt. — Flüssig. Siedep.: 206—207°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = C_7H_7N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus m-Toluidin und Jodmethyl oder durch Destillation von Trimethyltoluidinhydrat $C_7H_7.N(CH_3)_3OH$ (NÖLTING u. a.). — Siedep.: 206—208° (N.); 215° (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1797).

$(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_4FeCy_6 + 2H_2O$; — $(C_9H_{13}N)_2.H_3FeCy_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1826).

Bromdimethyltoluidin $C_9H_{12}BrN = CH_3.C_6H_3Br.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dimethyl-m-Toluidin und Brom (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1800). — Blättchen. Schmelzp.: 98°; Siedep.: 276°. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol, Ligroïn u. s. w. Das salzsaure Salz giebt mit Natriumnitrit ein Nitrosoderivat. — $(C_9H_{12}BrN)_2.H_4FeCy_6 + 4H_2O$; — $(C_9H_{12}BrN)_2.H_3FeCy_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825).

Nitrosodimethyltoluidin $C_9H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3(NO).N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Je 10 g Dimethyl-m-Toluidin werden in 20 g Salzsäure und 30 g Wasser gelöst und die Lösung mit der theoretischen Menge Aethylnitrit versetzt. Das ausgeschiedene salzsaure Salz zersetzt man mit Soda (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1797). — Grüne Blättchen. Schmelzp.: 92°. Die Lösungen in Aether, Benzol u. s. w. sind intensiv grün. Giebt nicht die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Nitrosokresol und Dimethylamin. Wird von $KMnO_4$ zu Nitrodimethyltoluidin oxydirt. Giebt mit Anilin, o-Toluidin u. s. w. tief stahlblaue Doppelverbindungen. — $C_9H_{12}N_2O.HCl$. Hellgelbe bis grüngelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. — $(C_9H_{12}N_2O)_2.H_4FeCy_6 + H_2O$; — $(C_9H_{12}N_2O)_2.H_3FeCy_6 + 2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825).

Nitrodimethyltoluidin $C_9H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Nitrosodimethyltoluidin mit Chamäleonlösung (WURSTER, RIEDEL). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 84°.

Dinitrodimethyltoluidin $C_9H_{11}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)_2$. 1) *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Dimethyl-m-Toluidin mit (1 Mol.) Salpetersäure (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1800). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 107°.

2) *Bildung.* Beim Behandeln von Dimethyl-m-Toluidin mit verd. Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure. Daneben entsteht etwas der isomeren, bei 107° schmelzenden Verbindung (WURSTER, RIEDEL). — Kleine gelbe Krystalldrusen. Schmelzp.: 168°. In Alkohol viel schwerer löslich als die bei 107° schmelzende Verbindung.

Trimethyltoluidinhydrat $C_7H_7.N(CH_3)_3.OH$. — $(C_{10}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Würfel (NÖLTING).

m-Ditolylamin $C_{14}H_{15}N = NH(C_7H_7)_2$. Hellgelbes dickflüssiges Oel. Siedep. 319—320°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig (COSACK *B.* 13, 1091).

Acettoluid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 65,5° Siedep.: 303°. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 0,44 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A* 156, 83).

Acet-p-Chlortoluid $C_7H_6Cl.N(C_2H_3O)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 130—131 (ENGELBRECHT, *B.* 7, 798).

ettrichlortoluid $C_7H_5Cl_3.N(C_2H_3O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190 — SCHULTZ, *A*. 187, 279).

etbromtoluid $C_7H_7Br.N(C_2H_3O)$. 1. Symmetrisches ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:3:5$). *ıg*. Durch Kochen von (s-)m-Bromtoluidin mit Eisessig (NEVILE, WINTHER, *B*. 13, · Schmelzp.: 167—168°.

p-Brom-m-Acettoluid ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:3:4$). Schmelzp.: 113,7—114,6° E, WINTHER).

etdibromtoluid $C_7H_6Br_2.N(C_2H_3O)$. 1. o-Dibromacettoluid ($CH_3:NH_2:Br:$ 3:5:6). *Bildung*. Durch Bromiren von Acet-(s-)m-Bromtoluid (NEVILE, WINTHER). nelzp. 204—205°.

·)m-Dibromacettoluid ($CH_3:NH_2:Br:Br = 1:3:4:6$). Schmelzp.: 168—168,6° E, WINTHER).

ı-)p-Dibromacettoluid ($CH_3:NH_2:Br:Br = 1:3:4:5$). Schmelzp.: 162—163° E, WINTHER, *B*. 13, 975).

·Dibromacettoluid ($CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1:2:3:5$). Schmelzp.: 144—145°. E, WINTHER, *B*. 13, 974).

ettribromtoluid $C_7H_5Br_3.N(C_2H_3O)$. 1. ($CH_3 : Br : NH_2 : Br : Br = 1:2:3:5:6$). *lung*. Durch Bromiren von p-Dibrom-m-Acettoluid (Schmelzp.: 144°) (NEVILE, WINTHER). nelzp.: 179—181°.

$H_3 : NH_2 : Br_3 = 1:3:4:5:6$). *Darstellung*. Durch Bromiren von (m-)p-Dibrom-luid (NEVILE, WINTHER). — Nadeln. Schmelzp.: 171—173°.

et-o-Nitrotoluid $C_9H_{10}N_2O_3 = C_7H_7(NO_2).N(C_2H_3O)$. *Bildung*. Beim Eintragen Acettoluid in Salpetersäure (45° B.) BEILSTEIN, KUHLBERG, *A*. 158, 348). — Kleine che Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°.

thylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_7H_7.N(CH_3)C_2H_3O$. *Bildung*. Aus Methyl-m-ı und Essigsäureanhydrid (NÖLTING u. a., *B*. 11, 2279). — Schmelzp.: 66°. Löslich ːm Wasser, Alkohol, Aether.

ət-m-Ditolylamin $C_{16}H_{17}NO = N(C_7H_7)_2(C_2H_3O)$. Tafeln. Schmelzp.: 43°. 324° (bei 300 mm?). Leicht löslich in Alkohol und Aether, scheidet sich aber en Lösungsmitteln flüssig ab (COSACK, *B*. 13, 1092).

Toluolsulfonsäuretoluid $C_{14}H_{15}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_4.CH_3)$. Schmelzp.: ÜLLER, *B*. 12, 1349).

Tolylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung*. Aus salzsaurem din und K.CNO (COSACK, *B*. 12, 1450; 14, 1090). — Blättchen (aus Wasser). p.: 142°.

m-Tolylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung*. Aus m-Toluidin ›rameisenester (COSACK, *B*. 13, 1090). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. h in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol.

Tolylurethan $C_{10}H_{13}NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. Bleibt bei —47° flüssig. öslich in Alkohol und Aether (COSACK, *B*. 13, 1090).

Tolylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung*. Aus m-Tolyl-md Ammoniak (WEITH, LANDOLT, *B*. 8, 719). — Prismen. Schmelzp.: 103°. öslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

m-Tolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)$. *Bildung*. Beim Erhitzen Toluidin mit Alkohol und CS_2 (WEITH, LANDOLT, *B*. 8, 718). — Nadeln. Schmelzp.: ≠icht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2, kaum in siedendem Wasser.

Tolylsenföl $C_7H_7.N.CS$. *Bildung*. Beim Kochen von Di-m-Tolylthioharnstoff . Salzsäure (WEITH, LANDOLT). — Flüssig. Siedep.: 244° bei 732,2 mm. Schwerer ser. Giebt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200—230° m-Toluylsäurenitril I_4.CN.

'olylthiourethan $C_{10}H_{13}NSO = NC_7H_7.C(SH).OC_2H_5$. *Darstellung*. Wie die ende o-Verbindung (LIEBERMANN, NATANSON, *A*. 207, 171). — Gleicht der isomeren ıdung. Schmelzp.: 67—68°. — $Ag.C_{10}H_{12}NSO$. Niederschlag.

hyläther $C_{12}H_{17}NSO = NC_7H_7.C(SC_2H_5).OC_2H_5$. *Darstellung*. Aus dem Silber-C_2H_5J (L., N.). — Oelig.

'oluidin. *Bildung*. Bei der Reduktion von p-Nitrotoluol. Beim Erhitzen zsaurem Methylanilin auf 350° (HOFMANN, *B*. 5, 720). $C_6H_5.NH(CH_3).HCl$ $C_6H_4.NH_2.HCl$. Aus jodwasserstoffsaurem Methylanilin entsteht bei gleicher ıng flüssiges Toluidin. — *Darstellung*. Geht man von reinem p-Nitrotoluol ist auch das erhaltene Toluidin rein. Da in der Technik aber stets ein mit ol und o-Nitrotoluol mehr oder weniger verunreinigtes p-Nitrotoluol angewendet haften dem p-Toluidin noch Anilin und o-Toluidin an. Man reinigt das Roh-ːunächst durch Destillation, fängt das bei 195—205° siedende für sich auf und bringt

es im Kältegemisch zum Erstarren. — Um p-Toluidin von Anilin zu trennen, löst man 1 Thl. desselben in $^1/_2$ Thl. Oxalsäure und 4 Thln. siedendem Wasser, kühlt die klare Lösung bis auf 80° ab und filtrirt das ausgeschiedene Toluidinoxalat ab (BRIMMEYR, *Z.* 1865, 513). Ist dem p-Toluidin o-Toluidin beigemengt, so bindet man die Base an Oxalsäure und entfernt durch Waschen mit Aether das in Letzterem lösliche o-Toluidinoxalat (ROSENSTIEHL). — Zur Scheidung des Anilins vom p-Toluidin kann man auch beide Basen in Acetylderivate überführen, 1 Thl. der Letzteren in 4 Thln. Eisessig lösen und 80 Thle. Wasser zugeben. Es fällt dann nur p-Acettoluid aus, das man durch Destillation mit Natronlauge zerlegt (WEITH, MERZ, *B.* 2, 433). — Eine Reinigung des festen p-Toluidins erfolgt am besten durch Umkrystallisiren aus Ligroïn (H. MÜLLER, *J.* 1864, 424).

p-Toluidin krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 45° (STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 425). Siedep.: 198° (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* 54, 16). Spec. Gew. = 1,046 (RÜDORFF, *B.* 12, 252). 1 Thl. löst sich in 285 Thln. Wasser von 11,5° (STÄDELER, ARNDT). — Beim Behandeln eines Toluidinsalzes mit einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali entstehen p-Azotoluol und eine isomere Verbindung (Tritoluylentriamin?). Beim Versetzen von Toluidinsulfat mit $K_2Cr_2O_7$ wird ein Gemenge desselben Tritoluylentriamins und Toluyltritoluyltriamin gefällt, während bei der Oxydation von p-Toluidin mit CrO_3 und Essigsäure nur p-Azotoluol gebildet wird (PERKIN, *Soc.* 37, 546). — Mit Chlorkalk entsteht keine violette Färbung. Die Lösung des p-Toluidins in Schwefelsäure ($H_2SO_4.H_2O$) färbt sich auf Zusatz von CrO_3 (gelöst in $H_2SO_4.H_2O$) nur gelblich (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 200). Giebt man aber zur Lösung des p-Toluidins in $H_2SO_4.H_2O$ einen Tropfen Salpetersäure, so entsteht eine blaue Färbung, die nach 1 Minute in violett, roth und zuletzt in braun übergeht. Enthält das p-Toluidin Anilin oder o-Toluidin, so entsteht keine blaue, sondern eine blutrothe Färbung (R.).

Um Anilin im p-Toluidin zu erkennen, löst man die Base in Aether, giebt ein gleiches Volumen Wasser hinzu und dann tropfenweise Chlorkalklösung. Beim Umschütteln färbt sich der Aether blau, sobald Anilin vorhanden ist (ROSENSTIEHL).

Quantitative Bestimmung des p-Toluidins. Man löst 0,2 g der Base in 80 ccm Aether und fügt eine ätherische Oxalsäurelösung (1,062 g wasserfreie Oxalsäure in 250 ccm Aether) hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. 1 ccm der Oxalsäurelösung entspricht 5 mg p-Toluidin (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] 26, 249). Bequemer ist es überschüssige Oxalsäurelösung zuzusetzen, zu filtriren, das Filtrat zu verdunsten und den Rückstand, nach dem Lösen in wenig Wasser, mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zu titriren (LORENZ, *A.* 172, 190).

Salze: MUSPRATT, HOFMANN; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 73.

$C_7H_9N.HCl$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 22,9 Thle. Salz (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 199); 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 17° 25 Thle. (B., K.). — $C_7H_9N.HNO_3$. Lange Spiefse; bei raschem Erkalten entstehen grofse rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 23,5° lösen 17,7 Thle.; 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 20° 42 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 5,06 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84%) lösen bei 23° 1,3 Thle. (B., K.). — Dioxalat $C_7H_9N.C_2H_2O_4$. p-Toluidin bildet mit Oxalsäure nur ein saures Salz. Es krystallisirt in orthorhombischen Prismen (Nadeln). 100 Thle. Wasser von 14° lösen 0,87 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84%) lösen bei 22° 0,483 Thle. 1 Thl. löst sich in 6660 Thln. alkoholfreien Aethers (ROSENSTIEHL, *Bl.* 17, 4). — Schleimsaures Toluidin $(C_7H_9N)_2.C_6H_{10}O_8$. Gelbliche Krystalle, löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich leicht. Zerfällt beim Erhitzen in H_2O und Schleimsäuretoluid. Liefert bei der trocknen Destillation CO_2, H_2O, wenig eines Körpers $C_{11}H_{11}N$ (s. Basen $C_nH_{2n-11}N$) und den Körper $C_{18}H_{18}N_2$ (s. Basen mit 2 Atomen Stickstoff) (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 152). Dieselben Produkte liefert zuckersaures Toluidin. — $(C_7H_9N.HCy)_2.PtCy_2$. Monokline Krystalle (SCHOLZ, *M.* 1, 905).

Additionsprodukte und Doppelsalze. $[(C_7H_9N)_2.SO_4]_2.HJ.J_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 386). — $(C_7H_9N)_2.ZnCl_2$; — $(C_7H_9N.HCl)_2.ZnCl_2$ (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 599). — $(C_7H_9N)_2.HgCl_2$. Schmelzp.: 123—125° (KLEIN, *B.* 11, 744). — $2C_7H_9N.HgBr_2$. Lange Blätter. Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (KLEIN, *B.* 13, 835); — $2C_7H_9N.HgJ_2$. Schmelzp.: 81° (KLEIN). — $(C_7H_9N.HCy)_3.CoCy_3 + 2H_2O$; — $(C_7H_9N.HCy)_2(C_6H_7N.HCy).CoCy_3 \cdot 1^1/_2H_2O$ (WESELSKY, *J.* 1869, 314). — $2C_7H_9N.CoCl_2$ (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 81). — $2C_7H_9N.NiCl_2.2C_2H_5.(OH)$ (LIPPMANN, STRECKER). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ (MUSPRATT, HOFMANN). — $(C_7H_9N)_2.PtCl_2$ (GORDON, *B.* 3, 177; COCHIN, *Bl.* 31, 499). — $P(NH.C_7H_7)_3.PtCl_2.(C_7H_7NH_2.HCl)$ — $P(NH.C_7H_7)_3.PtCl(OH)$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298). — $2P(OCH_3)_3.2C_7H_9N.PtCl_2$; $2P(OC_2H_5)_3.C_7H_9N.PtCl_2$ (COCHIN, *J.* 1878, 315); — $P(OC_2H_5)_3.C_7H_9N.PtCl_2$ (bei 100°) (SAILLARD, *Bl.* 18, 111).

Substitutionsprodukte des p-Toluidins.

m-Chlortoluidin $C_7H_8ClN(CH_3 : Cl : NH_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Chlori

les Acetylderivates von p-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 196). — Flüssig. Siedep.: 22°; spec. Gew. = 1,151 bei 20°. Bei der Elimination der NH_2-Gruppe entsteht m-Chlortoluol. — Die Diazoverbindung des Chlortoluidins giebt beim Kochen mit Wasser m-Chlortoluol, aber kein m-Chlorphenol (WROBLEVSKY, *B.* 7, 1062). — $C_7H_8ClN.HCl$. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 2,593 Thle. Salz. — $C_7H_8ClN.H_2SO_4$. — Dioxalat $C_7H_8ClN.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in Wasser.

Bromtoluidine C_7H_8BrN. Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419.

1. o-Bromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 2 : 4$). *Darstellung.* Durch Reduktion von o-Brom-p-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Schmelzp.: 25—26°. Giebt mit Brom Tribromtoluidin.

2. m-Bromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 153). — Krystallisirt bei 8°. Siedep.: 240°. Spec. Gew. = 1,510 bei 20°. Giebt mit Aethylnitrit m-Bromtoluol. — $C_7H_8BrN.HCl$. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 210°. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Blätter. Schmelzp.: 182°. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 2,533 Thle. Salz. — $C_7H_8BrN.H_2SO_4 + H_2O$. — $C_7H_8BrN.C_2H_2O_4$.

Die gebromte p-Amido-m-Toluolsulfonsäure $C_6H_2Br(CH_3)(NH_2)SO_3H$ giebt beim Destilliren mit Kalihydrat ein Bromtoluidin, das wahrscheinlich identisch ist mit obigem (PECHMANN, *A.* 173, 210).

Dibromtoluidine $C_7H_7Br_2N$. 1. m-Dibromtoluidin. ($CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Durchleiten von Bromdampf durch salzsaures p-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 188), oder durch p-Amido-m-Toluolsulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 216). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 73°. Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches m-Dibromtoluol. Verbindet sich nicht mit Säuren.

2. p-Dibromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 5$). *Bildung.* Aus p-Dibromtoluol durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren (WROBLEVSKY, *A.* 168, 185; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 962). — Prismen. Schmelzp.: 83° (W.). Blättchen. Schmelzp.: 84,5—85° (N., W.). Kann in Tribromtoluol (Schmelzp.: 111°) übergeführt werden.

3. Di-o-Bromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br_2 = 1 : 4 : 2 : 6$). *Bildung.* Durch Reduktion von Di-o-Brom-p-Nitrotoluol (gebildet durch Behandeln von Dibrom-o-Nitro-m-Toluidin $CH_3 : NH_2 : NO_2 : Br_2 = 1 : 3 : 4 : 2 : 6$ mit Aethylnitrit) (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 77—86°. Giebt mit Aethylnitrit (v-)m-Dibromtoluol.

Tribromtoluidine $C_7H_6Br_3N$. 1. ($CH_3 : NH_2 : Br_3 = 1 : 4 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Bromiren von o-Brom-p-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Nadeln. Schmelzp.: 82,5—83°.

2. ($CH_3 : NH_2 : Br_3 = 1 : 4 : 2 : 3 : 6$). *Bildung.* Durch Reduktion von Tribrom-p-Nitrotoluol (Schmelzp.: 105,8—106,8°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Nadeln. Schmelzp.: 118—118,6°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

3. Beim Einleiten von Brom auf p-Amidom-Toluolsulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 217). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 113°. Die Bildung dieses Tribromtoluidins ist um so auffallender, als beim Behandeln von freiem p-Toluidin mit Brom nur Dibromtoluidin entsteht (WROBLEVSKY).

Tetrabromtoluidin $C_7H_3Br_4NH_2$. *Bildung.* Durch Bromiren von Dibrom-p-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br_2 = 1 : 4 : 2 : 6$) (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 226—227°.

Dijodtoluidin $C_7H_7J_2N(CH_3 : J : NH_2 : J = 1 : 3 : 4 : 5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (1 Mol.) Chlorjod auf (1 Mol.) salzsaures p-Toluidin (Michael, NORTON, *B.* 11, 115). — Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 124,5°.

Nitrotoluidine $C_7H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.NO_2$. 1. o-Nitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Durch partielle Reduktion von m-Dinitrotoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 14). — *Darstellung.* Wie m-Nitranilin. — Gelbe, breite monokline Nadeln (aus Wasser) (PANEBIANCO, *J.* 1879, 432). Schmelzp.: 77,5°. Schwer löslich in CS_2. Giebt mit Aethylnitrit o-Nitrotoluol. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. — $C_7H_8N_2O_2.HNO_3$. Schmilzt unter Bräunung bei 186°. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$.

2. m-Nitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 23). — Kleine rothe Säulen (aus Weingeist). Schmelzp.: 114° (B., K.); 110° (KELBE, *B.* 8, 876). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. Giebt mit Aethylnitrit m-Nitrotoluol. Verbindet sich kaum mit Säuren. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. — $C_7H_8N_2O_2.HNO_3$ (FRIEDERICI, *B.* 11, 1970).

Dinitrotoluidine $C_7H_7N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. 1. Benachbartes ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Thl.) p-Acettoluid in (4 Thln.) Salpetersäure (49° B.) und zerlegen des Acetylderivates mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 341; KELBE, *B.* 8, 877). —

Aus Dinitro-p-Kresoläthyläther und alkoholischem Ammoniak in der Kälte (STAEDEL, *B.* 14, 900). — Gelbe Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 166°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. 100 Thle. CS_2 lösen bei 18° 0,32 Thle. — Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Chrysanissäure ($CO_2H : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1:3:4:5$).

2. Symmetrisches ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitrotoluol mit Schwefelammonium (TIEMANN, *B.* 3, 218). — *Darstellung.* Man verreibt 1 Thl. Trinitrotoluol mit 2 Thln. Weingeist und setzt allmählich die theoretische Menge H_2S (in Form einer conc. wässerigen Lösung von $(NH_4)HS$) hinzu. Nach einiger Zeit fällt man mit Wasser, zieht den Niederschlag mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) aus und fällt die saure Lösung mit NH_3. Der Niederschlag wird mit $CHCl_3$ extrahirt, die Chloroformlösung verdunstet und das Dinitrotoluidin wiederholt aus Essigsäure (von 50%) umkrystallisirt (BEILSTEIN, *B.* 13, 243). — Gelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 166,5—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure (von 50%), $CHCl_3$, Benzol, sehr schwer in kochendem Wasser und CS_2. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch keine Chrysanissäure (B.).

Bromnitrotoluidin $C_7H_7BrN_2O_2$ ($CH_3 : Br : NH_2 : NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Nitriren der Acetylverbindung des m-Brom-p-Toluidins und Destilliren des Nitroproduktes mit Natronlauge (WROBLEVSKY, *A.* 192, 202); beim Bromiren von m-Nitro-p-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 968). — Orangerothe Nadeln (aus schwacher Essigsäure). Schmelzp.: 64,5°. Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches m-Bromnitrotoluol.

Alkylderivate des p-Toluidins.

Methyltoluidin $C_8H_{11}N = CH_3.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethyltoluidin, beim Durchleiten von Chlormethyl durch erhitztes p-Toluidin (THOMSEN, *B.* 10, 1582). Man zieht das Produkt mit Aether aus, fällt durch Schwefelsäure das freie p-Toluidin, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit Essigsäureanhydrid, wobei Dimethyltoluidin frei zurück bleibt und durch Destillation vom Methylacettoluid getrennt werden kann. — *Darstellung.* Man reducirt Nitrosomethyltoluidin mit Zinn und Salzsäure (NÖLTING u. a., *B.* 11, 2279). — Flüssig. Siedep.: 208°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitrosomethyltoluidin $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)(NO)$. *Bildung.* Man versetzt eine gut abgekühlte Lösung von salzsaurem Methyltoluidin mit Kaliumnitrit (THOMSEN). — Grofse Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dinitromethyltoluidin $C_8H_9N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Methyltoluidin in 15 Thln. Eisessig mit rauchender Salpetersäure. (THOMSEN). — Hellrothe Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 129°.

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = C_6H_4(CH_3).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben einer isomeren Verbindung (o-Dimethyltoluidin?) und Homologen, beim Erhitzen von Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230° (HOFMANN, *B.* 5, 707). Aus p-Toluidin und Jodmethyl (oder $CH_3.Cl$) (THOMSEN, *B.* 10, 1586). — Flüssig. Siedep.: 208°. Spec. Gew. = 0,938 (HOFMANN). — Wird von Amylnitrit in salzsaurer, alkoholischer Lösung, nicht angegriffen (NOLTING . . .). — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_4FeCy_6 + H_2O$; — $(C_9H_{13}N)_2.H_3FeCy_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1826).

Trimethyltoluidinjodid $C_{10}H_{16}NJ = C_7H_7.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Durch wiederholtes Behandeln von p-Toluidin mit Jodmethyl (THOMSEN). — Die freie Base $C_7H_7N(CH_3)_3.OH$ liefert bei der Destillation Dimethyltoluidin. — $[C_7H_7N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$.

Aethyltoluidin $C_9H_{13}N = CH_3.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Toluidin und Jodäthyl (MORLEY, ABEL, *A.* 93, 313). — Flüssig. Siedep.: 217°. Spec. Gew. = 0,9391 bei 15,5°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Diäthyltoluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethyltoluidin und Jodäthyl (MORLEY, ABEL). — Flüssig. Siedep.: 229°. Spec. Gew. = 0,9242 bei 15,5°. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{11}H_{17}N.HJ$.

Triäthyltoluidinjodid $C_{13}H_{22}NJ = C_7H_7.N(C_2H_5)_3J$. *Bildung.* Aus Diäthyltoluidin und Jodäthyl (MORLEY, ABEL). — $[C_7H_7.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$.

Phenyltoluidin $C_{13}H_{13}N = C_7H_7.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der Destillation von essigsaurem Rosanilin (HOFMANN, *A.* 132, 291); aus Toluidin und salzsaurem Anilin bei 210—240° (GIRARD, LAIRE, CHAPOTEAUT, *A.* 140, 347). — Krystalle. Schmelzp.: 87°. Siedep.: 334,5° (corr.) (H.). In Alkohol schwerer löslich als Diphenylamin. — $C_{13}H_{13}N.HCl$ Blättchen.

Dinitrophenyltoluidin $C_{13}H_{11}N_3O_4 = C_7H_7.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$) und p-Toluidin (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 233; WILLGERODT, *B.* 9, 980). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Chlornitrophenyltoluidin $C_{13}H_{11}ClN_2O_2 = C_7H_7.NH.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Bildung.* Aus Chlor-o-Dinitrobenzol (Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4) und p-Toluidin (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1157). — Kleine rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Ditolylamin $C_{14}H_{15}N = (C_7H_7)_2.NH$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin bei 210—240° (GIRARD, LAIRE, CHAPOTEAUT, *A.* 140, 346). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 79° (GERBER, *B.* 6, 446). Siedep.: 355—360°. Färbt sich mit Salpetersäure gelb. Die Salze werden durch viel Wasser, unter Abscheidung der freien Base, zerlegt.

Tetrabromditolylamin $C_{14}H_{11}Br_4N = (C_7H_5Br_2)_2.NH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Nitrosoditolylamin (LEHNE, *B.* 13, 1544). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 162°. Fast unlöslich in kaltem Weingeist.

Nitrosoditolylamin $C_{14}H_{14}N_2O = (C_7H_7)_2N(NO)$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 20 g Ditolylamin in Alkohol mit 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,21), und sodann allmählich mit einer conc. wässerigen Lösung von 18 g Natriumnitrit. Die Lösung wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Ligroïn umkrystallisirt (LEHNE, *B.* 13, 1544). — Goldgelbe, hohle Krystalle des rhombischen Systems. Schmelzp.: 100 bis 101° (L.); 103° (COSACK, *B.* 13, 1092). Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwer in Alkohol.

Hexanitroditolylamin $C_{14}H_9N_7O_{12} = [C_7H_5(NO_2)_3]_2.NH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Ditolylamin oder Nitrosoditolylamin in kalte rauchende Salpetersäure (LEHNE). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 258°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Löst sich, frisch gefällt, in Kalilauge.

Methylditolylamin $C_{15}H_{17}N = (C_7H_7)_2.N(CH_3)$. *Bildung.* Aus Ditolylamin, Holzgeist und Salzsäure im Autoklaven bei 250—280° (GIRARD, *Bl.* 24, 120). — Flüssig. Siedep.: 235—240° bei 20 mm. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Aethylditolylamin $C_{16}H_{19}N = (C_7H_7)_2.N(C_2H_5)$. *Darstellung.* Wie Methylditolylamin (GIRARD). — Flüssig. Siedep.: 255—260° bei 20 mm.

Isoamylditolylamin $C_{19}H_{25}N = (C_7H_7)_2.N(C_5H_{11})$. Siedep.: 290—300° bei 15 mm (GIRARD).

Aethylenditolyldiamin $C_{16}H_{20}N_2 = N_2(C_7H_7)_2.C_2H_4.H_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Triäthylentritolyltriamin, aus Toluidin und Aethylenbromid bei 150° (GRETILLAT, *J.* 1873, 696). Man trennt die Basen durch Alkohol, in welchem das Aethylenditolyldiamin sehr leicht löslich ist. — Krystalle. Schmelzp.: 97,5°.

Diäthylenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2 = N_2(C_7H_7)_2(C_2H_4)_2$. *Bildung.* Aus Toluidin und salzsaurem Glykol bei 220—225° (WURTZ, *A. Spl.* 7, 94); bei der Destillation von freiem Oxäthentoluidin oder seines Oxalates (DEMOLE, *A.* 173, 138). $2(C_2H_5O).N(C_7H_7)H = N_2(C_7H_7)_2(C_2H_4)_2 + 2H_2O$. — Prismen. Schmelzp.: 189—190°. Siedep.: 360°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — $C_{18}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Jodmethyl wirkt auf die Base bei 100° ein und liefert ein Jodür $C_{18}H_{22}N_2.CH_3J$, das in dunkelrothen, metallglänzenden Krystallwarzen anschiefst, von Kali nicht verändert wird, aber mit Silberoxyd eine kräftige Base erzeugt.

Triäthylentritolyltriamin $C_{27}H_{33}N_3 = N_3(C_7H_7)_3(C_2H_4)_3$. *Bildung.* Siehe Aethylenditolyldiamin. — Nadeln. Schmelzp.: 186°. In Alkohol sehr schwer löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 189°.

Alkoholderivate des p-Toluidins.

Oxäthentoluidin (Aethoxyltoluidin) $C_9H_{13}NO = (CH_3.CH_2.O)NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Entsteht, neben Dioxäthentoluidin, wenn ein Gemenge gleicher Moleküle Aethylenoxyd und p-Toluidin 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt (DEMOLE, *A.* 173, 129). Man trennt die Basen durch Destillation, wobei zunächst Oxäthentoluidin übergeht. — Krystallbüschel. Schmelzp.: 37°, Siedep.: 286—288°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Starke Base. Verliert bei anhaltendem Kochen Wasser und bildet Diäthylenditolyldiamin. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Graurothes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°. — $C_9H_{13}NO.H_2SO_4$. Prismen. Schmelzp.: 110—111°. — Neutrales Oxalat $(C_9H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$. Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 121—122°. Zerfällt bei 140° in CO, CO_2, Oxäthentoluidin und Diäthylenditolyldiamin.

Methyloxäthentoluidin $C_{10}H_{15}NO = (C_2H_5O)N.C_7H_7.CH_3$. *Bildung.* Das Jodür $C_2H_5O).N(C_7H_7)CH_3.HJ$ entsteht aus Oxäthentoluidin und Jodmethyl bei 50—75° (DEMOLE). — Die freie Base (aus dem jodwasserstoffsauren Salze und Kali bereitet) ist flüssig. Siedep.: 290—300°. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Dimethyloxäthentoluidinjodid $C_{11}H_{18}NOJ = (C_2H_5O)N.(C_7H_7)(CH_3)_2J$. *Bildung.* Aus Methyloxäthentoluidin und Jodmethyl bei 100° (DEMOLE). — Das Jodid ist flüssig. Es liefert mit Silberoxyd die freie Base. — $(C_{11}H_{18}NO.Cl)_2.PtCl_4$. — $(C_{11}H_{18}NO.Cl).AuCl_3$.

Dioxäthentoluidin $C_{11}H_{17}NO_2 = (CH_3.CH_2.O)_2N.C_7H_7$. *Bildung.* Siehe Oxäthentoluidin. — Steifer Syrup. Siedep.: 338—340°. Verbindet sich mit Säuren.
$(C_{11}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Säurederivate des p-Toluidins.

p-Acettoluid $C_9H_{11}NO = C_2H_3O.NH(C_7H_7)$. Krystallisirt (aus Alkohol), bei langsamer Verdunstung, in monoklinen Krystallen, bei rascher Ausscheidung in rhombischen Nadeln (PANEBIANCO, *J.* 1878, 678; RICHE, BÉRARD, *A.* 129, 77). Schmelzp.: 147° (HÜBNER, WALLACH, *A.* 154, 302). Siedep.: 307° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 74). 1000 Thle. Wasser von 6,5° lösen 0,56 Thle. (STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 426) und bei 22° 0,886 Thle. (B., K.). Leicht löslich in siedendem Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Acetyl-p-Amidobenzoësäure. — Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acettoluid entsteht das Imidchlorid $CH_3.CCl:N.(C_6H_4.CH_3)$. Erhitzt man das Imidchlorid, so entsteht das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base. $2C_9H_{10}ClN = C_{18}H_{19}ClN_2.HCl$. Die chlorhaltige Base $C_{18}H_{19}ClN_2$ krystallisirt aus absolutem Alkohol und schmilzt bei 71—72° (FASSBENDER, *B.* 9, 1214).

Nitroso-p-Acettoluid $C_9H_{10}N_2O_2 = C_2H_3O.N(C_7H_7).NO$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von p-Acettoluid (O. FISCHER, *B.* 10, 959). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt bei 80° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aether, Eisessig, Alkohol, $CHCl_3$, weniger in Ligroïn. Bei der Reduktion wird Acettoluid regenerirt.

Chloressigtoluid $C_9H_{10}ClNO = CH_2Cl.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus $C_2H_2ClO.Cl$ und p-Toluidin (TOMMASI, *Bl.* 19, 400). — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Aether und heißem Alkohol (P. MEYER, *B.* 8, 1154). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° entsteht Diglykolamidsäuretoluid.

Dichloressigtoluid $C_9H_9Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Chloralcyanidcyanat oder aus Chloralhydrat, KCy und salzsaurem Toluidin (CECH, *B.* 10, 879). $C_2HCl_3O + KCN + C_7H_9N = C_9H_9Cl_2NO + KCl + HCN$. — Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 153°. Sublimirt unzersetzt. Krystallisirt unverändert aus heißen Säuren.

Trichloressigtoluid $C_9H_8Cl_3NO = CCl_3.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus $C_2Cl_3O.Cl$ und Toluidin (JUDSON, *B.* 3, 784). — Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 102°.

Thiacettoluid $C_9H_{11}NS = CH_3.CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Aethenyltolylamidin $CH_3.C(NH).NH(C_7H_7)$ und CS_2 bei 100°, oder aus Aethenylditolylamidin und H_2S (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). — Kleine, sehr bitter schmeckende Prismen. Schmelzp.: 127,5—128°; 130—132° (WALLACH, *B.* 13, 529).

Acetchlortoluid $C_9H_{10}ClNO = C_2H_3O.N(C_7H_6Cl)H$. *Bildung.* Durch Chloriren von p-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 196). — Blätter. Schmelzp.: 99°.

Acetbromtoluid $C_9H_{10}BrNO = C_2H_3O.N(C_7H_6Br)H$. *Bildung.* Beim Bromiren von p-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 153). — Nadeln. Schmelzp.: 117,5°.

Acetnitrotoluide $C_9H_{10}N_2O_3 = C_2H_3O.N(C_7H_6.NO_2)H$. 1. o-Nitro-p-Acettoluid. Nadeln. Schmelzp.: 160° (CUNERTH, *A.* 172, 229).

2. m-Nitro-p-Acettoluid. *Bildung.* Durch Nitriren von p-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 23). — *Darstellung.* Die Lösung von 10 Thln. p-Acettoluid in 45 Thln. Eisessig wird mit 37 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,47) versetzt (COSACK, *B.* 13, 1088). — Citronengelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 92°.

Trichloressig-m-Nitrotoluid $C_9H_7Cl_3N_2O_3 = C_2Cl_3O.N(C_7H_6.NO_2)H$. Hellgelbe, sechsseitige Blätter oder lange, platte Prismen. Schmelzp.: 54—55°. Wird in alkoholischer Lösung durch Zinn und Salzsäure zu Toluylendiamin $C_7H_6(NH_2)_2$ reducirt (FRIEDERICI, *B.* 11, 1972).

Acetdinitrotoluid $C_9H_9N_3O_5 = C_2H_3O.N[C_7H_5(NO_2)_2]H$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Acettoluid in Salpetersäure (49° B.) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 341). — Lange, blassgelbe Krystallnadeln. Schmelzp.: 190,5° (B., K.); 195° (FRIEDERICI).

Trichloressigdinitrotoluid $C_9H_6Cl_3N_3O_5 = C_2Cl_3O.N[(C_7H_5(NO_2)_2]H$. Lange Prismen. Schmelzp.: 141—142° (FRIEDERICI, *B.* 11, 1975).

Acetbromnitrotoluid $C_9H_9BrNO_3 = C_2H_3O.N(C_7H_5Br.NO_2)H$. *Bildung.* p-Acettoluid wird erst bromirt und dann nitrirt (WROBLEVSKY, *A.* 192, 202). — Nadeln. Schmelzp.: 210,5°.

Methylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_2H_3O.N(C_7H_7)CH_3$. *Bildung.* Aus Methyltoluidin (THOMSEN, *B.* 10, 1583). — Große Blätter (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 83°. Siedep.: 283°

Acetditolylamin $C_{16}H_{17}NO = C_2H_3O.N(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Ditolylamin und Chloracetyl (GERBER, *B.* 6, 446). — Schmelzp.: 85°.

Isovaleryl-m-Nitrotoluid $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_5H_9O.N(C_7H_6.NO_2)H$. Lange feine Nadeln

Schmelzp.: 88—89°. Geht bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Pentenyltoluylendiamidin $C_{12}H_{16}N_2$ über (FRIEDERICI, *B.* 11, 1973).

Benzolsulfotoluid $C_{13}H_{13}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus $C_6H_5.SO_2Cl$ und p-Toluidin (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 427). — Schmelzp.: 120°.

p-Toluolsulfotoluid $C_{14}H_{15}NSO_2 = C_7H_7.SO_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Toluolsulfonsäure und p-Toluidin (WOLKOW, *Z.* 1870, 324). — Trikline Krystalle (TENNE, *P. Beibl.* 3, 327). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

o-Nitro-p-Toluolsulfotoluid $C_{14}H_{14}N_2SO_4 = C_7H_6(NO_2).SO_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure und p-Toluidin (WOLKOW). — Schmelzp.: 130—131°.

Phenylglycintoluid $C_{15}H_{16}N_2O = NH(C_6H_5).CH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloressigtoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ mit überschüssigem Anilin (MEYER, *B.* 8, 1158). — Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

p-Tolylglycin $C_9H_{11}NO_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Chloressigsäure (SCHWEBEL, *B.* 10, 2047; vrgl. P. MEYER, *B.* 8, 1158). — *Darstellung.* Man trägt (2 Mol.) Toluidin und 1 Mol. Chloressigsäure in Wasser ein und erhitzt einige Zeit. Beim Erkalten krystallisirt Tolylglycin; aus dem Filtrat hiervon scheidet sich, bei längerem Stehen, das Toluidinsalz der Diglykolyl-p-Toluylamidsäure aus (P. MEYER, *B.* 14, 1323). — Strohgelbe, lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 166—168° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_{10}NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloressigester mit 2 Mol. Toluidin (MEYER). — Blättchen. Schmelzp.: 48—49°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in Salzsäure.

Amid $C_9H_{12}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Moleküle Chloracetamid und Toluidin auf 100° (MEYER). Man löst das Produkt in heifser, verdünnter Salzsäure und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Wasser um. — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 162—163°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem und in Alkohol.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CN$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diglykoltoluiddiamid, beim Erhitzen des Amids. Wird das Produkt in Alkohol gelöst, so krystallisirt zunächst das Diglykolamid aus. — Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Anilid $C_{15}H_{16}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloressiganilid mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin (MEYER). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.; 82—83°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Toluid $C_{16}H_{18}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Durch Zusammenschmelzen von Chloracetamid und 2 Mol. Toluidin; aus $C_2H_2ClO.Cl$ und 2 Mol. Toluidin (MEYER). — *Darstellung.* Man erhitzt Chloressigsäure mit 3 Mol. Toluidin, entfernt durch Auskochen mit Wasser salzsaures Toluidin und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Blättchen. Schmelzp.: 136°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen auf 160—170° zerfällt es in Toluidin und Diglykoltoluidsäureditoluid.

Diglykolamidsäureditoluid $C_{18}H_{21}NO_2 = NH[CH_2.CO.NH(C_7H_7)]_2$. *Bildung.* Aus Chloressigtoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MEYER, *B.* 8, 1155). — Lange Nadeln (aus stark wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 149,5°. Wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Diglykol-p-Toluylamidsäure $C_{11}H_{13}NO_4 = N(C_7H_7)(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Siehe p-Tolylglycin (s. oben) (P. MEYER, *B.* 14, 1324). — Die Salze geben mit einer verdünnten Kupfervitriollösung eine smaragdgrüne Färbung. — Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{11}H_{13}NO_4$. Kleine glänzende Nadeln und Blättchen. Schmelzp.; 118—119°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Säuren. — $Cu(C_{11}H_{12}NO_4)_2 + H_2O$. Grüne Nädelchen. Kaum löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in heifsem Alkohol. — $Ag.C_{11}H_{12}NO_4.AgNO_3$. Niederschlag, leicht löslich in NH_3.

Diglykoltoluidsäurediamid $C_{11}H_{15}NO_2 = N(C_7H_7).(CH_2.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Ist das Hauptzersetzungsprodukt des Tolylglycinamids in der Hitze (MEYER). $2NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH_2 = C_7H_7.NH_2 + N(C_7H_7).(CH_2.CO.NH_2)_2$. — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Diglykoltoluidsäureditoluid $C_{25}H_{27}N_3O_2 = N(C_7H_7)(CH_2.CO.NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylglycintoluid auf 160—170° (MEYER). $2NH.(C_7H_7).CH_2.CO.NH.(C_7H_7) = C_7H_7.NH_2 + N(C_7H_7).(CH_2.CO.NH.C_7H_7)_2$. — Sehr lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 251°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Toluide der Oxalsäure.

1. p-**Tolyloxaminsäure** $C_9H_9NO_3 = NH(C_7H_7).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Erhitzt man Oxalester mit (1 Mol.) p-Toluidin am Rückflusskühler, so entsteht Tolyloxaminsäureester, neben wenig Oxatoluid. Letzteres ist in kaltem Alkohol unlöslich und kann dadurch vom Oxaminester getrennt werden (KLINGER, *A.* 184, 285). — Um die freie Tolyloxaminsäure zu erhalten, zerlegt man den Aethylester mit alkoholischem Kali und fällt das Kalisalz mit Salzsäure. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 168—170°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. — $Ba(C_9H_8NO_3)_2$. Schwer lösliche Schuppen.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_7).C_2O_2.OC_2H_5$. Blättchen (aus stark wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — PCl_5 erzeugt aus dem Ester das Chlorid $NH(C_7H_7).CCl_2.CO_2.C_2H_5$, welches in Nadeln krystallisirt und bei 59—60° schmilzt. Mit Wasser oder Alkohol erzeugt es wieder p-Tolyloxaminsäureester, mit Anilin liefert es ein bei 159—160° schmelzendes Amidin.

2. **Oxatoluid** $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$. — Schmelzp.: 269°. Siedep.: 300° bei 60 mm (GIRARD, WILLM, *B.* 8, 1196).

Dinitrooxatoluid $C_{16}H_{14}N_4O_6 = C_2O_2(NH.C_7H_6.NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Oxatoluid in rauchende Salpetersäure (HÜBNER, RUDOLPH, *B.* 8. 474). — Giebt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure eine Base $(C_7H_6.N_2H)_2.C_2$ (Schmelzp.: 193°.)

Toluide der Bernsteinsäure.

Beim Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile Bernsteinsäure und p-Toluidin entstehen Tolylsuccinimid und Succintoluid. In siedendem Wasser löst sich nur das Imid (SELL, *A.* 126, 163).

1. **Tolylsuccinimid** $C_{11}H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2.N(C_7H_7)$. *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Gewichtstheile Bernsteinsäure und p-Toluidin, bis die Masse ruhig kocht, und destillirt rasch ab. Das Destillat wird aus Wasser umkrystallisirt (MICHAEL, *B.* 10, 577). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150° (TAYLOR, *B.* 8, 1225). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem Alkohol, Aether. Siedep.: 344—345° bei 733 mm (BECHI, *B.* 12, 322).

Nitrotolylsuccinimid $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_4H_4O_2.N.C_7H_6(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tolylsuccinimid mit rauchender Salpetersäure (TAYLOR). — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2. **Tolylsuccinaminsäure** $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_7).C_2H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Tolylsuccinimid mit Barytwasser (BECHI, *B.* 12, 322). — Schmelzp.: 157°. — $Ba(C_{11}H_{12}NO_3)_2 + H_2O$. Schuppen.

3. **Tolylsuccinamid** $C_{11}H_{14}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Tolylsuccinimid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BECHI). — Schmelzp.: 148°.

4. **Succintoluid** $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_7H_7)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 256° (BECHI, *B.* 12, 323).

Schleimsäuretoluid $C_{20}H_{24}N_2O_6 = C_6H_8O_6.(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von schleimsaurem Toluidin oder besser durch Erhitzen von Schleimsäureäthylester mit Toluidin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 153). — Dünne Blättchen, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Toluide der Kohlensäure.

1. p-**Tolylharnstoff** $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Toluidinsulfat und Kaliumcyanat (SELL, *A.* 126, 157). Entsteht, neben Ditolylguanidin, aus Knallquecksilber und p-Toluidin (STEINER, *B.* 8, 519). — Schmelzp.: 180° (ST.); 172° (COSACK, *B.* 12, 1450). Zerfällt bei der Destillation in Harnstoff und Ditolylharnstoff. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether.

Isomerer Tolylharnstoff s. S. 943 (Tolylhydantoïnsäure).

Aethyltolylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O = NH(C_2H_5).CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Aethylisocyanat (SELL, *A.* 126, 162). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Diphenyltolylharnstoff $C_{20}H_{18}N_2O = N(C_6H_5)_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Man erhitzt Diphenylharnstoffchlorid $N(C_6H_5)_2.CO.Cl$ mit 2 Mol. p-Toluidin und Chloroform $1/2$ Stunde lang auf 130° (MICHLER, *B.* 9, 713). — Nadeln. Schmelzp.: 130°. Geht beim Erhitzen mit p-Toluidin in Ditolylharnstoff über.

2. **Ditolylharnstoff** $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Ditolylthioharnstoff mit Quecksilberoxyd oder beim Destilliren von Tolylharnstoff (SELL, *A.* 126, 161). Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Chloroformlösung von p-Toluidin (MICHLER, *B.* 9, 710). Beim Erhitzen von Diphenyltolylharnstoff $N(C_6H_5)_2.CO.NH.C_7H_7$ (MICHLER) oder Tolylharnstoff (WEITH, *B.* 9, 821) mit p-Toluidin

af 150—170°. — Nadeln. Schmelzp.: 256° (M.; W.); 263° (MALY, *J.* 1869, 638). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitroditolylharnstoff $C_{15}H_{14}N_4O_5 = CO(NH.C_7H_6.NO_2)_2$. *Darstellung.* Man vermilt Di-p-Tolylguanidin in Alkohol, giebt eben so viel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) wie Alkohol hinzu und erwärmt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion fällt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag erst aus Alkohol und dann aus Benzol um (A. PERKIN, *Soc.* 37, 696). — Feine rothe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 233°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Benzol.

3. **p-Tolylhydantoïnsäure** $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH_2.CO.N(C_7H_7).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Schmilzt man äquivalente Mengen p-Tolylglycin und Harnstoff zusammen, so entstehen 3 Körper. Beim Auskochen des Produktes mit Alkohol bleibt Tolylhydantoïn und ein bei 174° schmelzender Körper ungelöst zurück. Im Alkohol gelöst bleiben Tolylharnstoff und Tolylhydantoïnsäure, welche durch NH_3 getrennt werden können. Im Ammoniak löst sich nur Tolylhydantoïnsäure (SCHWEBEL, *B.* 11, 1128). — Tolylhydantoïnsäure bildet ein in kaltem Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Sie löst sich allmählich in siedendem Alkohol und sehr leicht in Ammoniak. Säuren fällen sie aus der ammoniakalischen Lösung. Zersetzt sich über 200°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

Tolylhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_2$ wird von dem es begleitenden (bei 174° schmelzenden) Körper, durch Ausziehen mit kochendem Wasser, geschieden. Das Tolylhydantoïn löst sich und krystallisirt beim Erkalten in sehr feinen Nadeln. — Schmelzp.: 210°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem und in Alkohol. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

Der beim Schmelzen von Tolylglycin mit Harnstoff entstehende Tolylharnstoff (s. Tolylhydantoïnsäure) zersetzt sich bei 200°, löst sich nicht in Wasser. Er ist verschieden von dem S. 942 beschriebenen.

4. **Ditolylparabansäure** $C_{17}H_{14}N_2O_3 = CO(N.C_7H_7)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Ditolylguanidincyanid mit Alkohol und Salzsäure (LANDGREBE, *B.* 10, 1590). $C_{15}H_{17}N_3(CN)_2 + 3H_2O = C_{17}H_{14}N_2O_3 + 3NH_3$. — *Darstellung.* Man setzt zu der kochenden alkoholischen Lösung von Ditolylguanidincyanid nach und nach einen großen Ueberschuss von Salzsäure. So wie die Lösung bernsteingelb geworden ist, fällt man die gebildete Ditolylparabansäure mit Wasser aus (LANDGREBE, *B.* 11, 977). — Blätter. Schmelzp.: 144°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei längerem Kochen mit conc. Säuren, oder leichter mit Alkalien, in CO_2, Toluidin und Oxalsäure. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Ditolylharnstoff.

5. **Säure** $C_{17}H_{10}N_2O_7 = CO[N(C_6H_4.CO_2H)]_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Digeriren von Ditolylparabansäure mit Chamäleonlösung bei 50—60° (LANDGREBE, *B.* 11, 978). — Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein. Ihr Baryumsalz bildet in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. — $K_2.C_{17}H_8N_2O_7$. Blättchen, schwer löslich in Alkohol. — $Ag_2.C_{17}H_8N_2O_7$. Krystallinischer Niederschlag.

6. **Tolylcarbaminsäureester** $C_8H_9NO_2{=}NH(C_7H_7).CO_2H$. **Aethylester** $C_2H_5.C_8H_8NO_2$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester $ClCO_2.C_2H_5$ und (2 Mol.) Toluidin (HOFMANN, *B.* 3, 656). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Unlöslich in Wasser.

7. **Tolylisocyanat** $CO.N(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Tolylcarbaminsäureäthylester und P_2O_5 (HOFMANN). — Heftig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 185°. Zerfällt mit Wasser in CO_2 und Ditolylharnstoff.

8. **p-Tolylthioharnstoff** $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *Darstellung.* Man schmilzt im Wasserbade salzsaures p-Toluidin mit Rhodanammonium und etwas Wasser zusammen (CLERMONT, WEHRLIN, *Bl.* 26, 126). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°; 182° (STAATS, *B.* 13, 136). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem Alkohol.

Aethyltolylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Tolylsenföl und Aethylamin oder aus Toluidin und Aethylensenföl (WEITH, *B.* 8, 1530). — Schiefe, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 95—96°; 93° (STAATS). Leicht löslich in kochendem Wasser und in Aether.

Allyltolylthioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Toluidin (in alkoholischer Lösung) (JAILLARD, *Z.* 1865, 441). — Blättchen. Schmelzp.: 97° (MALY, *J.* 1869, 636); 99° (WEITH, *B.* 8, 1528). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

Allyltolylthioharnstoffcyanid $C_{13}H_{14}N_4S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_7H_7).(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in die alkoholische Lösung von Allyltolylthioharnstoff (MALY). — Erwärmt man die alkoholische Lösung des Cyanids mit verd. Schwefelsäure,

so wird **Oxalylallyltolylthioharnstoff** $CS\langle{N.C_3H_5 \atop N.C_7H_7}\rangle C_2O_2$ gefällt. — Goldgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Scheidet beim Behandeln mit Baryt Baryumoxalat ab.

Phenyltolylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Tolylsenföl und Anilin (STAATS, *B.* 13, 137). — Schmelzp.: 136—137°. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol.

9. **Ditolylthioharnstoff** $C_{15}H_{16}N_2S_2 = CS(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Toluidin mit CS_2 und Alkohol (SELL, *A.* 126, 160). — Entsteht, neben Allyltolylthioharnstoff, aus Allylsenföl und p-Toluidin, in alkoholischer Lösung. Beim Behandeln des Produktes mit warmem, verdünntem Alkohol bleibt Ditolylthioharnstoff ungelöst zurück (MALY, *J.* 1869, 637). — Grofse, zugespitzte Säulen. Schmelzp.: 176° (M.). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Behandeln mit HgO, in alkoholischer Lösung, in Ditolylharnstoff über. — Wird eine Mischung gleicher Moleküle Ditolylthioharnstoff, Carbodiphenylimid $C(N.C_6H_5)_2$ und Salzsäure mit Alkohol gekocht, so entstehen Tolylsenföl und Diphenyltolylguanidin (WEITH, *B.* 9, 815). $C(N.C_6H_5)_2 + CS.(NH.C_7H_7)_2 + HCl = C_7H_7.N.CS + CH_2(C_6H_5)_2(C_7H_7)N_3.HCl$.

Acetyltolylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Rhodanacetyl und p-Toluidin (MIQUEL, *Bl.* 28, 103). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol.

10. **Tolylthiohydantoïn** $C_{10}H_{10}N_2OS = CS\langle{NH.—CH_2 \atop N.C_7H_7.CO}$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiohydantoïn, beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Chloressigtoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ und Thioharnstoff (P. MEYER, *B.* 10, 1966). — Kleine Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 183°.

11. **Tolylcarbodiimidosulfoessigsäure** (p-Tolylthiohydantoïnsäure) $C_{10}H_{12}N_2O_2S = {N(C_7H_7) \atop NH_2.}\rangle C.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen äquivalenter Mengen Chloressigsäure, Rhodanammonium und p-Toluidin mit absolutem Alkohol (JÄGER, *J. pr.* [2] 16, 21). $C_2H_3ClO_2 + NH_4.CNS + C_7H_7.NH_2 = C_{10}H_{12}N_2O_2S + NH_4Cl$. — Rhombische, platte Säulen. Schmelzp.: 176—182°. Wird von Essigsäureanhydrid und Brom nicht angegriffen.

12. **p-Tolylsenföl** $C_8H_7NS = C_7H_7.N.CS$. *Bildung.* Aus Ditolylthiocarbamid und P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 1, 173). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Tolylthioharnstoff mit 4—5 Thln. verd. Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4 auf 5 Thle. H_2O) auf 160° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 160). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 26°. Siedep.: 237°.

13. **p-Tolylthiourethan** $C_{10}H_{13}NSO = C_7H_7N.C(SH)OC_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 3 Thln. Tolylsenföl mit 4 Thln. absolutem Alkohol auf 130° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 160). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 87°. Löslich in kalten, verdünnten Alkalien und in warmem Barytwasser und daraus durch Säuren fällbar. — $Ag.C_{10}H_{12}NSO$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Tolylthiourethan mit ammoniakalischer Silberlösung als weifser Niederschlag erhalten.

Methyläther $C_{11}H_{15}NSO = C_7H_7N.C(SCH_3)(OC_2H_5)$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Flüssig. Siedet oberhalb 250° nicht ganz unzersetzt (L., N.).

Aethyläther $C_{12}H_{17}NSO = C_7H_7N.C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung (Abscheidung von Mercaptan) oberhalb 250°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak bei 150°, unter Abscheidung von Mercaptan. Wird von verdünnter Schwefelsäure (von 30—40%) bei 180° in p-Toluidin und Thiokohlensäureester $OC_2H_5.CO.SC_2H_5$ gespalten.

14. **p-Tolylsenfölglykolid** $C_{10}H_9NSO_2 = C_7H_7N : C\langle{S.CH_2 \atop O.CO}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von p-Tolylsenföl mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150° (VÖLTZKOW, *B.* 13, 1579). — Kleine Blättchen oder Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in p-Toluidin, CO_2 und Thioglykolsäure.

Cyantoluidin $C_{16}H_{18}N_4 = (C_7H_7.NH_2)_2.(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von p-Toluidin (HOFMANN, *A.* 66, 144). — Verhalten gegen Säuren: SELL, *A.* 126, 165.

p-Tolylamidine. 1. **Aethenyltolylamidin** $C_9H_{12}N_2 = CH_3.C(NH).(NH.C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Acetonitril und salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1757). — Dünne prismatische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 95,5—96°. Leicht

Aether, C_6H_6, Alkohol, wenig in Ligroïn. — $(C_9H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_9H_{12}N_2$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen.

henylphenyltolylamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3.C(N.C_7H_7).(NH.C_6H_5)$. *Bildung.* Imidchlorid $CH_3.CCl:NC_7H_7$ (aus Acettoluid und PCl_5 erhalten) und Anilin IDER, *B.* 8, 1214). — Nadeln. Schmelzp.: 86—88°.

henylditolylamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_7H_7)(NH.C_7H_7)$. *Bildung.* Beim n eines Gemenges von p-Toluidin und Essigsäure mit PCl_3 (HOFMANN, *J.* 1865, dem Imidchlorid $CH_3.CCl:N(C_7H_7)$ und p-Toluidin (FASSBENDER, *B.* 8, 1214); tonitril und salzsaurem Toluidin bei 230—240° (BERNTHSEN, *A.* 184, 364). — adeln. Schmelzp.: 121—121,5° (B.). — $(C_{16}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

olyltriamine. **Ditolylguanidin** $C_{15}H_{17}N_3 = NH.C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* nleiten von Chlorcyan in geschmolzenes p-Toluidin (WILSON, *A.* 77, 218); beim feln von Ditolylthiocarbamid, in Gegenwart von Ammoniak (HOFMANN, *B.* 7, Bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Knallquecksilber, neben Tolylharnstoff :, *B.* 8, 519). — *Darstellung.* Man verfährt nach WILSON und wäscht das Produkt in (A. PERKIN, *Soc.* 37, 696). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 168° (H.). Liefert)$_3$ (spec. Gew. = 1,5) ein Dinitroderivat und mit Alkohol und HNO_3 (spec. 1,4) Dinitroditolylharnstoff. — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

nid $C_{15}H_{17}N_3.(CN)_2 = NH.C\begin{cases}N.C_7H_7.C:NH\\N.C_7H_7.C:NH\end{cases}$. *Bildung.* Beim Einleiten von in eine ätherische Lösung von Ditolylguanidin (LANDGREBE, *B.* 10, 1587). — (aus Aether). Zersetzt sich bei 70—80° und beim Kochen mit Alkohol. Sehr slich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

troditolylguanidin $C_{15}H_{15}N_5O_4 = CH_3(C_7H_6.NO_2)_2N_3$. *Darstellung.* Man trägt nidin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, gießt die Lösung in Wasser, filtrirt e ab und fällt das Filtrat mit NH_3. Der Niederschlag wird in salzsäurehaltigem löst und durch verdünnte Salpetersäure das Nitrat gefällt (A. PERKIN, *Soc.* 37, 697). e, orangerothe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 197°. öslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. — $C_{15}H_{15}N_5O_4$. lassstrohgelbe, flache Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und in verdünnter Salpetersäure.

lylditolylguanidin $C_{17}H_{15}N_3O_2 = NH.C\begin{cases}N(C_7H_7).CO\\N(C_7H_7).CO\end{cases}$. *Bildung.* Beim Ueber- on Ditolylguanidincyanid mit verdünnter Salzsäure (LANDGREBE). — Kleine aus Alkohol). Schmelzp.: 188,5°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in eicht in heißem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure in olylparabansäure und β-Tritolylguanidincyanid.

enylditolylguanidincyanid $C_{23}H_{21}N_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen der hen Lösungen von Ditolylguanidincyanid und salzsaurem Anilin. Auf Zusatz ser scheiden sich rothe Nadeln des Salzes $C_{23}H_{21}N_5.HCl$ aus (LANDGREBE, *B.* — Die freie Base krystallisirt in gelben Nadeln. Schmilzt unter Verlust von asser bei 110—115°. Geht bei längerem Kochen mit Alkohol und Salzsäure in rabansäure über.

enyltolylguanidin $C_{20}H_{19}N_3 = N(C_7H_7).C(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Be- von Thiocarbanilid $CS(NH.C_6H_5)_2$ mit Alkohol und Bleioxyd, in Gegenwart von n (HOFMANN, *B.* 2, 459). — Nadeln.

olylguanidin $C_{22}H_{23}N_3 = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen lylthioharnstoff $CS(NH.C_7H_7)_2$ mit Kupfer (MERZ, WEITH, *Z.* 1868, 610) oder mat (BUFF, *B.* 2, 499) oder beim Behandeln desselben, in alkoholischer Lösung, in rt von p-Toluidin mit PbO (HOFMANN, *B.* 2, 459). — Lange Nadeln (aus Ligroïn) ine Prismen. Schmelzp.: 123° (M., W.). Löslich in 13,5 Thln. Alkohol von 0°. lich in siedendem Wasser. — $C_{22}H_{23}N_3.HCl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Löslich ln. Wasser von 0°; sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{22}H_{23}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Löslich Thln. Wasser von 0°. — $C_{22}H_{23}N_3.HNO_3$. Löslich in 1400 Thln. Wasser von 0°. — $_2.H_2SO_4$. Blättchen.

nid $C_{22}H_{23}N_3.(CN)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Ditolylguanidincyanid äure scheidet sich, neben Ditolylparabansäure, salzsaures Tritolylguanidincyanid ab. Mit Alkohol in Berührung, wird das Harz krystallinisch (LANDGREBE, *B.* — Das freie Cyanid krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln. Schmelzp.: rch anhaltendes Kochen mit Alkohol und Salzsäure geht es in Ditolylparaban- r. — Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in feinen, braunen Nadeln.

luidin und Aldehyde.

hylidenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3.CH)_2.(N.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Er-

wärmen von Aldehyd mit p-Toluidin (SCHIFF, *A.* 140, 94). — Warzige Krystalle. Schmelzp.: gegen 60°. Bildet mit starken Säuren rothe Salze, welchen durch viel Wasser alle Säure entzogen wird. — $(C_{18}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Chloral und p-Toluidin. 1. Trichloräthylidenditolyldiamin $C_{16}H_{17}Cl_3N_2 = CCl_3.CH(N.C_7H_7.H)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von p-Toluidin und Chloral (WALLACH, *A.* 173, 278). — Große Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 114—115°.

2. Trichloräthylidenäthoxyltoluidin $C_{11}H_{14}Cl_3NO = CCl_3.CH(OC_2H_5).NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Entsteht wenn eine alkoholische Lösung gleicher Moleküle p-Toluidin und Chloral einige Zeit in gelinder Wärme stehen bleibt, meist neben Trichloräthylidenditolyldiamin (WALLACH). Letzteres geht beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol zum Theil in das Aethoxylderivat über. — Sehr große Krystalle. Schmelzp.: 76—77°. Aeußerst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Beständiger als die erstere Verbindung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Säuren scheiden p-Toluidin ab.

Diallylidenditolyldiamin $C_{20}H_{22}N_2 = (CH_2:CH.CH)_2.(N.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Toluidin (SCHIFF, *A.* 140, 96). — Terpentinähnliche, leicht schmelzbare Masse von schwach basischen Eigenschaften. — $(C_{20}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Diönanthylidenditolylamin $C_{28}H_{42}N_2 = (C_7H_{14})_2.(N.C_7H_7)_2$ (?). Oelig; ohne alle basischen Eigenschaften (SCHIFF).

Furfurtoluidin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *Darstellung.* 12 Thle. salzsaures Toluidin und 9 Thle. Toluidin werden in 150 Thln. heißem Weingeist gelöst und die Lösung von 8 Thln. Furfurol in 150 Thln. Weingeist zugesetzt. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Furfurtoluidin, das man mit NH_3 zerlegt (STENHOUSE, *A.* 156, 203). — Braun, amorph. Löslich in Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HCl$. Kleine, purpurfarbene Nadeln. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HNO_3$. Tief purpurfarbene Nadeln.

Toluidinderivate von unbekannter Constitution.

Chlortoluidin C_7H_8ClN. *Bildung.* Durch Reduktion von nitrirtem (rohem) Chlortoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 206). — Tafeln. Schmelzp.: 83°. Siedep.: 241°.

$C_7H_8ClN.HCl$. Blättchen. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 5,014 Thle. Salz.

Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N = (CH_3:NH_2:Br:Br = 1:2:4:5)$(?). Aus (a-)o-Dibromtoluol $(CH_3:Br:Br = 1:3:4)$ durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren (WROBLEVSKY, *A.* 168, 184). — Blättchen. Schmelzp.: 85° (W.); 96,8—98° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 970). Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N$. 1. Aus o-Brom-m-Toluolsulfonsäure. Die Säure wird nitrirt, die Bromnitrotoluolsulfonsäure reducirt und die Bromamidotoluolsulfonsäure mit Brom versetzt (SCHÄFER, *A.* 174, 362). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol.

2. Aus p-Brom-o-Toluolsulfonsäure durch Nitriren, darauf Reduciren und Behandeln der p-Bromamidotoluolsulfonsäure mit Brom (SCHÄFER). — Gelbe Schüppchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 72°.

2. **Benzylamin** $C_6H_5.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzonitril $C_6H_5.CN$ (MENDIUS, *A.* 121, 144), oder von Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ (HOFMANN, *B.* 1, 102) mit Zink und Salzsäure. Aus Benzylchlorid und alkoholischem Ammoniak, neben Di- und Tribenzylamin (CANNIZZARO, *A.* 134, 128); beim Zerlegen von Benzylcyanat mit Kali (CANNIZZARO). — *Darstellung.* 1) Aus Benzylchlorid. Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entsteht nur wenig Benzylamin, sondern hauptsächlich Di- und Tribenzylamin in wechselnden Mengen, aber keine Ammoniumbase. Das Tetrabenzyliumhydrat $N(C_7H_7)_4(OH)$ und seine Salze sind bisher noch nicht rein (vrgl. S. 950) dargestellt. — 1 Vol. Benzylchlorid und 2 Vol. alkoholischen Ammoniaks (absol. Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt) werden 24 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Vom Röhreninhalt destillirt man den Alkohol ab, vermischt den Rückstand mit Wasser, filtrit, löst das Ausgeschiedene in heißem Alkohol und versetzt mit Salzsäure. Erst krystallisirt salzsaures Tribenzylamin, dann salzsaures Dibenzylamin und zuletzt salzsaures Benzylamin. Das wässrige Filtrat von der Fällung der Basen hält etwas Benzylamin. Salzsaures Tribenzylamin trennt man vom Dibenzylaminsalz durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser, worin das Tribenzylaminsalz kaum löslich ist, das Dibenzylaminsalz aber ziemlich leicht (LIMPRICHT, *A.* 144, 305; vrgl. CANNIZZARO, *A. Spl.* 4, 24). Augenscheinlich dürfte es zweckmäßiger sein die Basen durch Behandeln mit Chloracetyl zu trennen, oder durch Oxaläther (s. Basen der Fettreihe). — 2) Aus Benzylcyanat. Man zerlegt Benzylcyanat mit Kali und befreit das Benzylamin durch Lösen in Wasser vom beigemengten Di- und Tribenzylamin Oder man behandelt das rohe Benzylamin mit warmer Salzsäure, wobei salzsaures Tribenzylamin

t. Aus der Lösung krystallisirt zuerst noch salzsaures Dibenzylamin (STRAKOSCH, vrgl. LETTS, *B.* 5, 90). — 3) Man zerlegt Benzylacetamid mit alkoholischem Kali *B.* 12, 1297).

lamin ist flüssig. Siedep.: 183° (cor.) (LIMPRICHT); 185° (RUDOLPH). Spec. ,990 bei 14°. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. der wässrigen Lösung durch Natronlauge abgeschieden. Reagirt stark alkalisch. i Berührung mit Salzsäure. Zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an. Ver- ı direkt mit Cyan (s. S. 951). — Die Salze (LIMPRICHT) sind leicht löslich und Alkohol. — $C_7H_9N.HCl$. Quadratische Tafeln. Schmilzt bei 240° (SPICA,). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser chwerer in Alkohol (MENDIUS). — $C_7H_9N.HBr$.

titutionsprodukte des Benzylamins.

:benzylamin $C_7H_8ClN = C_6H_4Cl.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ılorbenzylchlorid (aus rohem Chlortoluol bereitet) mit 2 Vol. alkoholischem :s auf 100° entsteht wesentlich gechlortes Dibenzylamin (in 4 isomeren Formen))en gechlortes Benzylamin und gechlortes Tribenzylamin. Man destillirt den alt aus dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit Wasser. Es ıich die gechlorten Basen ab, welche man in Alkohol löst und mit Salzsäure Erst krystallisirt salzsaures Chlor-o-Dibenzylamin, dann Tribenzylaminsalz und ınobenzylaminsalz (BERLIN, *A.* 151, 137). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol :r nicht in Wasser. Zieht an der Luft CO_2 an.

:lN.HCl. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; wenig in Eisessig 197° (B.); 239—241° (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 95). — $(C_7H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$. icht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_8ClN.HBr$. Schmilzt unter Zersetzung bei In Wasser etwas weniger löslich als das salzsaure Salz (J., F.). — Das Carbonat ; in Tafeln; Schmelzp.: 114—115° (J., F.).

mbenzylamin $C_7H_8BrN = C_6H_4Br.CH_2.NH_2$. Oel (JACKSON, WHITE, *Am.* nlölich in Wasser, löslich in Aether; zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_7H_8BrN.HCl$. 208°. — $(C_7H_8BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und - Das Carbonat schmilzt bei 95°. Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

benzylamin $C_7H_8JN = C_6H_4J.CH_2.NH_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von enzylbromid mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (JACKSON, MABERY, *Am.* 2, 257). Absorbirt CO_2 aus der Luft und bildet ein bei 113° schmelzendes, krystallinisches — Das salzsaure Salz bildet weiſse Nadeln, die bei 240° schmelzen und sich Wasser und Alkohol lösen. — $(C_7H_8JN.HCl)_2.PtCl_4$.

lderivate des Benzylamins.

ıylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben zylaminjodür, beim Erhitzen von Benzylamin mit Jodäthyl auf 130° (LADEN- ɪUVE, *B.* 10, 47) oder aus Benzylchlorid und Diäthylamin bei 100° (V. MEYER,)). — Flüssig. Siedep.: 211—212° (cor.).

:hylbenzylamin $C_7H_7.N(C_2H_5)_3.(OH)$. *Bildung.* Das Jodid $C_7H_7.N(C_2H_5)_3J$ us Diäthylbenzylamin und Jodäthyl bei 100° (LADENBURG, STRUVE, *B.* 10, 45; ι, *B.* 10, 310). Es bildet groſse Krystalle, löst sich sehr leicht in Wasser und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure kein Benzyljodid. Bei der trocknen n zerfällt es in Benzyljodid und Triäthylamin. Mit alkoholischer Jodlösung ver- ıidet es schwarzblaue, metallisch-glänzende, monokline (BODEWIG, *J.* 1879, 435) s Superjodids $C_7H_7.N(C_2H_5)_3J_3$ aus, die bei 87° schmelzen (L.). — $[C_7H_7.N(C_2H_5)_3.Cl]_2$. ismen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

ylchlorid verbindet sich direkt mit Triäthylamin zu $C_7H_7.N(C_2H_5)_3Cl$. Das Chlorid dargestellte Jodid $N(C_2H_5)_3.C_7H_7.J$ hält LADENBURG (*B.* 10, 561, 1152, verschieden von dem aus Diäthylamin bereiteten Jodid, weil es beim Destilliren asserstoffsäure in Benzyljodid und jodwasserstoffsaures Triäthylamin zerfällt. ; das Jodid (aus $C_7H_7.Cl$ und $N(C_2H_5)_3$ sehr leicht (schon bei kurzem Stehen in in das obige Jodür (aus Benzylamin und $C_2H_5.J$) über. Die aus beiden Jodiden Supperjodide sind identisch, und auch die Pikrate sind sehr analog. V. MEYER)9, 964) erklärt deshalb die von L. beobachteten Unterschiede im Verhalten lide durch die Gegenwart fremder Beimengungen.

zalinbenzylchlorid $C_{17}H_{17}N_2Cl = C_3H_3(C_7H_7)N_2.C_7H_7Cl$. *Bildung.* Beim on Glyoxalin $C_3H_4N_2$ mit Benzylchlorid (WYSS, *B.* 10, 1368). — $(C_{17}H_{17}N_2Cl)_2$. inzende, gelbe Blättchen (aus heiſsem Wasser). Unlöslich in Alkohol, Aether und in sser.

ylanilin $C_{13}H_{13}N = C_7H_7.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzyl-

chlorid mit Anilin auf 160° (**Fleischer**, *A.* 138, 225); aus Thiobenzanilid $C_6H_5.CS.NH(C_6H_5)$ mit Zinkstaub und Salzsäure (**Bernthsen**, **Trompetter**, *B.* 11, 1760). — Vierseitige Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 32°. Siedep.: 200—220° bei 50 mm. Die Salze verlieren beim Behandeln mit Wasser einen Theil der Säure. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 197° (B., T.). — $C_{13}H_{13}N.CdCl_2$. — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Blättchen, in Wasser ziemlich löslich. Schmelzp.: 155°. — $(C_{13}H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen.

Phenylnitrobenzylamin $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_7H_6(NO_2).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Nitrobenzylchlorid und Anilin (**Strakosch**, *B.* 6, 1062). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol. — $C_{13}H_{12}N_2O_2.HCl$. Blättchen. Wird von Wasser in HCl und die freie Base zerlegt.

Dimethylphenylbenzylamin $C_7H_7.N(CH_3)_2(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Das Chlorid $C_7H_7.N(CH_3)_2(C_6H_5).Cl + H_2O$ erhält man aus Dimethylanilin und Benzylchlorid, in der Kälte (**Michler**, **Gradmann**, *B.* 10, 2079). — Das Chlorid bildet Tafeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es zerfällt bei der trocknen Destillation in Benzylchlorid und Dimethylanilin. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Wird es im Rohr auf 220—230° erhitzt, so erfolgt eine molekulare Umwandlung. Es entstehen die Salze mehrerer (tertiärer) Basen, von denen das Hauptprodukt bei 335° siedet. — Silberoxyd wirkt auf das Chlorid nicht ein. Aber mit Silbersulfat erfolgt Umsetzung und Bildung des Sulfates der Base. Die freie Base $C_7H_7.N(CH_3)_2(C_6H_5).OH$ erhält man aus dem Sulfat mit Baryt. Sie ist syrupförmig, stark alkalisch und zerfällt bei der Destillation in Benzylalkohol und Dimethylanilin.

Diphenylbenzylamin $C_{19}H_{17}N = C_7H_7.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Thiobenzodiphenylamid $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$ mit Zinkstaub und Salzsäure (**Bernthsen**, **Trompetter**, *B.* 11, 1761). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 86,5—87° (95° **Willm**, **Girard**, *B.* 8, 1196). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure und Arsensäure bronzefarbige, mikroskopische Krystalle des salzsauren Salzes einer Base (**Meldola**, *B.* 14, 1385). Dieses Salz wird als grüner Farbstoff (**Viridin**) verwendet.

Dibenzylamin $C_{14}H_{15}N = NH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Ammoniak (s. Benzylamin). Bei der Oxydation von Tribenzylamin mit Brom oder Jod und Wasser (**Limpricht**, *A.* 144, 313). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,033 bei 14°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zieht an der Luft keine CO_2 an. Zerfällt bei langsamer Destillation in NH_3, Stilben $C_{14}H_{12}$, Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ und nicht flüchtige Basen $C_{28}H_{27}N$, $C_{21}H_{21}N_3$ (**Brunner**, *A.* 151, 133). — Chlor in die wässrige Lösung von Dibenzylamin geleitet, erzeugt Bittermandelöl $C_6H_5.CHO$. Beim Erhitzen mit Wasser und Jod auf 140° entstehen Bittermandelöl und Benzylamin. — $C_{14}H_{15}N.HCl$. Dünne Blätter. Schmelzp.: 256°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. In trocknem Salzsäurestrome auf 260° erhitzt, zerfällt es in Benzylchlorid und salzsaures Benzylamin. — $(C_{14}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{14}H_{15}N.HBr$. Schmelzp.: 276°. — $C_{14}H_{15}N.HJ$. Schmelzp.: 224°. — $C_{14}H_{15}N.HNO_3$ Nadeln oder Prismen. Schwerer löslich als die anderen Salze. Schmelzp.: 186°.

Nitrosodibenzylamin $C_{14}H_{14}N_2O = (C_7H_7)_2.N(NO)$. *Bildung.* Beim Kochen einer conc. alkoholischen Lösung von Tribenzylamin mit $^1/_3$ Vol. roher Salpetersäure (**Rohde**, *A.* 151, 366). $(C_7H_7)_3N + HNO_3 = (C_7H_7)_2N(NO) + C_7H_6O$ (Bittermandelöl) $+ H_2O$. — Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 52°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird von Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure in Dibenzylamin übergeführt; ebenso durch Salzsäure. Brom erzeugt Bromdibenzylamin.

Dichlordibenzylamin $C_{14}H_{13}Cl_2N = (C_7H_6Cl)_2.NH$. *Bildung.* Entsteht in 4 Modifikationen beim Erhitzen von rohem Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (**Berlin**, *A.* 151, 141). — Die freien Basen sind nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Oele, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nach **Jackson** und **Field** (*Am.* 2, 94) entsteht bei Anwendung von reinem p-Chlorbenzylchlorid nur ein Dichlordibenzylamin, nämlich **Berlin**'s α-Modifikation. Die β- und γ-Modifikation verdanken ihren Ursprung offenbar einem Gehalt des p-Chlorbenzylchlorids an o-Chlorbenzylchlorid u. s. w.

1. α-Base. Krystalle. Schmelzp.: 29°. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 288—289°. In Wasser und Weingeist sehr schwer löslich. — $(C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Schuppen, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 283—290°. In Wasser schwer löslich.

2. β-Base. $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 225—228°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Schmelzp.: 224°, wird bei 230° wieder fest. Viel leichter löslich als das α-Salz. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 215°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 204°.

3. γ-Base. $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Schmelzp.: 218—220°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Kleine Nadeln

Schmelzp.: 210—212°. In Wasser leichter löslich als das β-Salz. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 187°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 193°.

4. δ-Base. $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Schmelzp.: 221—222°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 198—199°. Ist das am leichtesten lösliche Bromid. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 216—218°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 177—179°.

Dibromdibenzylamine $C_{14}H_{13}Br_2N = (C_7H_6Br)_2NH$. 1. Di-o-Brombenzylamin Rhombische Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 36° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 318). — $C_{14}H_{13}Br_2N.HCl$. Schmelzp.: 166°. Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $(C_{14}H_{13}Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, kaum krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

2. Di-p-(?)Brombenzylamin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Nitrosodibenzylamin (ROHDE, *A.* 151, 370). — Die Base wurde nicht frei von Benzylbrombenzylamin $(C_7H_7)(C_7H_6Br)NH$ erhalten.

Di-p-Joddibenzylamin $C_{14}H_{13}J_2N = (C_7H_6J)_2.NH$. *Bildung.* Aus p-Jodbenzylbromid und alkoholischem Ammoniak, neben Tri-p-Jodtribenzylamin (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 58). — Nadeln. Schmelzp.: 76°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem (Trennung von Tri-p-Jodtribenzylamin). Leicht löslich in Aether und CS_2. — Das salzsaure Salz ist fast unlöslich in Wasser. — $(C_{14}H_{13}J_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Krystalle, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Di-p-Nitrodibenzylamin $C_{14}H_{13}N_3O_4 = [C_7H_6(NO_2)]_2.NH$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und wässerigem Ammoniak bei 100°, neben Trinitrotribenzylamin (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes mit verdünnter Salzsäure, in der Hitze, bleibt das Nitrotribenzylamin ungelöst. — Große, gelbliche Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heißem Alkohol.

$C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl$. Gelbliche Säulen. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $(C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Isomeres Dinitrodibenzylamin. Aus der Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Di-p-Nitrodibenzylamins krystallisirt eine kleine Menge eines isomeren Salzes $C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl$ in Warzen. Es schmilzt bei etwa 173° und löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol. Die freie Base schmilzt über 100°.

Aethyldibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (C_7H_7)_2.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Dibenzylamin, C_2H_5J und Alkohol bei 100° (LIMPRICHT, *A.* 144, 315). — Oel. — $C_{16}H_{19}N.HCl$.

Diäthyldibenzylamin. Das Jodür $(C_7H_7)_2N(C_2H_5)_2J$ entsteht sehr leicht aus Diäthylbenzylamin und Benzyljodid (V. MEYER, *B.* 10, 314). Es krystallisirt aus heißem Wasser in glänzenden Spießen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Entwickelt beim Destilliren mit conc. HJ Benzyljodid.

Dibenzyltoluidin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5.CH_2)_2N(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Toluidin (CANNIZZARO, *A. Spl.* 4, 80). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 54,5—55°. Etwas löslich in kaltem Alkohol. — Das salzsaure Salz, sowie das Platindoppelsalz, werden von Wasser unter Abscheidung der freien Base zerlegt.

Tribenzylamin $C_{21}H_{21}N = N(C_6H_4.CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Ammoniak, (s. Benzylamin). — Große Blätter (aus Alkohol); monokline Krystalle (PANEBIANCO, *J.* 1878, 476). Schmelzp.: 91,3°. (CANNIZZARO, *J.* 1856, 582). Kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in Aether. Zerfällt beim langsamen Destilliren größtentheils und zwar unter Abscheidung von Toluol. Beim Destilliren mit Bromwasser entstehen Bittermandelöl und bromwasserstoffsaures Dibenzylamin. Ebenso wirkt ein Gemenge von Jod und Wasser bei 120° (LIMPRICHT). — Beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 180° werden Benzylchlorid und Salmiak gebildet (LAUTH, *B.* 6, 678).

Salze: PANEBIANCO. — $C_{21}H_{21}N.HCl$. Hexagonale Krystalle (P.). Wenig löslich in kaltem Wasser. Wird von Wasser nicht zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 250° in Benzylchlorid und salzsaures Dibenzylamin. Beim Erhitzen für sich entweicht hauptsächlich Toluol (ROHDE, *A.* 151, 366). — $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (P.). — $C_{21}H_{21}N.HBr$. Schmelzp.: 208° (ROHDE). — $C_{21}H_{21}N.HBr.Br_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Tribenzylamin (LIMPRICHT, *A.* 144, 309). — Gelb, amorph. Unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bittermandelöl, HBr und Dibenzylamin. — $C_{21}H_{21}N.HJ$. Schmelzp.: 128°. — $C_{21}H_{21}N.HNO_3$. Rhombische Krystalle; schmilzt bei 120° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (P.). Zerfällt bei 220—240° in Wasser, Toluol, Nitrotoluol, Bittermandelöl und Dibenzylamin. Beim Destilliren von Tribenzylamin mit Weingeist und Salpetersäure, entsteht Nitrosodibenzylamin (ROHDE). — Das Sulfat bildet monokline Krystalle. Schmelzp.: 106—107°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (P.). — $(C_{21}H_{22}N).Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Reguläre Krystalle. Schmelzp.: 110°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Tri-p-Chlortribenzylamin $C_{21}H_{18}Cl_3N = (C_7H_6Cl)_3N$. *Bildung.* Beim Erhi von p-Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BER A. 151, 139). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (B.); 7 (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 92). Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in kaltem A hol, leicht in Aether, Benzol, CS_2, weniger in Eisessig. Zerfällt bei der Destillation Bromwasser in Dibenzylamin und Chlorbittermandelöl C_7H_5ClO.

$C_{21}H_{18}Cl_3N.HCl + 2H_2O$. Grofse Rhomboëder (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, lich leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 170—175° (B.); 196° (J., F.). — $(C_{21}H_{18}Cl_3N.HCl)_2$.P (J., F,).

Tribromtribenzylamine $C_{21}H_{18}Br_3N = (C_7H_6Br)_3N$. 1. Tri-o-Bromtribenz amin. Schmelzp.: 121,5—122° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 319). Fast unlöslich in Wasser Alkohol, wenig löslich in kaltem Ligroïn, leicht in heifsem und in Aether und Ben — $[(C_7H_6Br)_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich Alkohol.

2. Tri-p-Bromtribenzylamin. *Bildung.* Aus p-Brombenzylbromid und al holischem Ammoniak (JACKSON, LOWERY, *B.* 10, 1211). — Nadeln oder Prism Schmelzp.: 78—79°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_7H_6Br)_3$N.H Schuppen. Schmelzp.: 270°. Unlöslich in Wasser, fast gar nicht in kochendem Alkohol, le in Aether.

Tri-p-Jodtribenzylamin $C_{21}H_{18}J_3N = (C_7H_6J)_3N$. *Bildung.* Aus p-Jodben bromid und alkoholischem Ammoniak, neben dem in Alkohol löslicheren p-Dijoddiben amin (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 57). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 114,5°. Un lich in H_2O und kaltem Alkohol, fast unlöslich in heifsem Alkohol, leicht in Aet CS_2, Benzol. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. — $(C_{21}H_{18}J_3N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nad fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Tri-p-Nitrotribenzylamin $C_{21}H_{18}N_4O_6 = [C_7H_6(NO_2)]_3N$. *Bildung.* Aus Nitrobenzylchlorid und wässerigem Ammoniak bei 100° (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). W von dem gleichzeitig entstandenen Nitrotribenzylamin durch Auskochen mit verdünn Salzsäure befreit. — Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 163°. Sehr wenig löslich in h sem Weingeist, unlöslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Methyltribenzylaminmethylsulfat $C_{23}H_{27}NSO_4 = N(CH_3)(C_7H_7)_3.CH_3SO_4$ ents beim Erhitzen von Methylsulfat mit Benzol und Tribenzylamin auf 100° (CLAESS LUNDVALL, *B.* 13, 1703). Es krystallisirt in Prismen oder Schuppen. — $[N(C_{22}H_{24}).Cl]_2$Pt Lichtgelbe, höchst schwerlösliche Fällung.

Aethyltribenzylaminjodid $(C_7H_7)_3NJ$ entsteht aus Tribenzylamin und Jodät bei 100° (VASCA, *B.* 7, 82). — Krystalle, löslich in Alkohol. Zerfällt beim Behand mit Silberoxyd in Tribenzylamin und $C_2H_5.J$.

Tetrabenzylamin (?). Bei der Destillation von Di- oder Tribenzylamin hinterbl ein nicht flüchtiges Gemenge zweier Basen. Wird dasselbe in Alkohol gelöst und Salzsäure versetzt, so krystallisirt zunächst ein Salz $C_{28}H_{28}NCl$ in concentrisch gruppir quadratischen Säulen, das bei 230° schmilzt. Vielleicht ist es $(C_7H_7)_4NCl$. — Aus Mutterlauge werden kleine Warzen $C_{21}H_{21}N_3.HCl$ erhalten, die bei 162—163° schme (BRUNNER, *A.* 151, 136).

Säurederivate des Benzylamins.

Benzylacetamid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Bei anhaltendem Ko von Benzylamin mit Eisessig (STRAKOSCH, *B.* 5, 697). — *Darstellung.* Aus Benzylch und 2 Mol. Acetamid (RUDOLPH, *B.* 12, 1297). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: siedet über 250° (ST.). Schmelzp.: 57°; Siedep.: 300° (R.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in Ligroïn (R.). Seh ständig; wird von wässrigen Alkalien und Säuren nicht angegriffen. Zerfällt mit alk lischer Kalilauge in Benzylamin (Darstellung desselben) und Essigsäure. Beim L in rauchender Salpetersäure entsteht ein Nitroderivat, aus dem die Acetylgruppe nicht entfernen liefs.

Dibenzyloxamid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Kochen Oxalester mit Benzylamin; beim Kochen von Benzylamincyanid mit Salzsäure (STRAKC *B.* 5, 694). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216°. Schwer löslich in hei Alkohol.

Benzylurethan (Carbaminsäurebenzylester) $C_8H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_7H_7$. *dung.* Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 130—140° (CAM AMATO, *J.* 1871, 732); aus Benzylalkohol und Cyanurchlorid (CANNIZZARO, *B.* 3, — Grofse Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 86° (CANNIZZARO). Sehr leicht lich in Alkohol, mäfsig in Aether, wenig in heifsem Wasser.

Benzylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzylharnstoff, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf alkoholisches Kaliumcyanat (CANNIZZARO, *B.* 4, 412); aus Benzylisocyanat und alkoholischem Ammoniak (LETTS, *B.* 5, 91). Aus salzsaurem Benzylamin und Kaliumcyanat (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 81). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—147,5° (C.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heifsem, sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei 200° in NH_3 und s-Dibenzylharnstoff.

Phenylbenzylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Benzylcyanat und Anilin (LETTS, *B.* 5, 93). — Nadeln. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

Dibenzylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O$. 1. Symmetrischer s-$CO(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Kaliumcyanat oder Benzylchlorid und Harnstoff (CANNIZZARO); aus Benzylcyanat und Wasser im Rohr bei 100° (LETTS); beim Erhitzen von Benzylharnstoff (CANNIZZARO). Aus Benzylalkohol und salpetersaurem Harnstoff bei 100° (CAMPISI, AMATO, *B.* 4, 412). — Nadeln. Schmelzp.: 167° (L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Giebt ein Platindoppelsalz, verbindet sich aber nicht mit HCl oder HNO_3.

2. Unsymmetrischer a-$NH_2.CO.N(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Kaliumcyanat (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 81). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 124—125°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol.

Benzylisocyanat $C_7H_7.N.CO$. *Bildung.* Aus Silbercyanat und Benzylchlorid, neben Benzylcyanurat (LETTS, *B.* 5, 91; STRAKOSCH, *B.* 5, 692). — *Darstellung.* Aus Benzylbromid und Silbercyanat (LADENBURG, STRUVE, *B.* 10, 46). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Wandelt sich rasch in Benzylcyanurat um. Verhält sich gegen Wasser und Alkalien wie die Isocyanate der Fettalkohole.

Benzylcyanurat $(C_7H_7N.CO)_3$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Benzylchlorid auf Silbercyanat (LETTS). Entsteht auch aus Benzylalkohol und festem Chlorcyan, neben carbaminsaurem Benzylester und Dibenzylharnstoff (CANNIZZARO, *B.* 3, 518). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° (L.). Siedet über 320°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol. Giebt beim Schmelzen mit Kali CO_2 und Benzylamin.

Benzylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus salzsaurem Benzylamin und Rhodankalium (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 81). — Schmelzp.: 101°. In Wasser sehr löslich.

Dibenzylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S$. 1. Symmetrischer s-$CS(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Benzylamin, CS_2 und Alkohol (STRAKOSCH, *B.* 5, 696). — Grofse, vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit Alkohol und HgO in s-Dibenzylharnstoff über.

2. Unsymmetrischer a-$NH_2.CS.N(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Rhodankalium (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 82). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Benzylsenföl $C_7H_7N.CS$. *Bildung.* Man löst Benzylamin in CS_2 und behandelt die entstehende Verbindung $NH(C_7H_7).CS_2.NH_3(C_7H_7)$ (?) mit Alkohol und $HgCl_2$ (HOFMANN, *B.* 1, 201). — Flüssig. Siedep.: 243°. Riecht nach Brunnenkresse. Schwerer als Wasser und darin unlöslich.

Benzylselenharnstoff $C_8H_{10}N_2Se = NH_2.CSe.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus salzsaurem Benzylamin und alkoholischem Selencyankalium (SPICA, *J.* 1877, 351). — Krystalle. Schmilzt bei 70° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen zersetzen sich leicht unter Abscheidung von Selen. Mit conc. Salzsäure tritt glatte Spaltung in Selen, Benzylamin und Blausäure ein.

a-Dibenzylselenharnstoff $C_{15}H_{16}N_2Se = NH_2.CSe.N(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Selencyankalium (SPICA, *J.* 1877, 351). — Dünne Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt mit conc. HCl in Se, CNH und $NH(C_7H_7)_2$.

Cyanderivate des Benzylamins.

Benzylamincyanid $C_{16}H_{18}N_4 = \begin{matrix} C_7H_7NH.C:NH \\ C_7H_7NH.\dot{C}:NH \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in kalte Benzylaminlösung (STRAKOSCH, *B.* 5, 693). — Krystalle. Schmelzp.: 140°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das Salz $C_{16}H_{18}N_4.2HCl$ in Nadeln ab, die sich in Alkohol und Wasser lösen. Beim Erwärmen des Cyanids mit Alkohol und Salzsäure entstehen Benzyl- und Dibenzyloxamid.

Benzylcyanamid $C_8H_8N_2 = C_7H_7.NH.CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Benzylamin (STRAKOSCH, *B.* 5, 694). — Platten (aus Aether). Schmelzp.: 33°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Salzsäure in Benzylharnstoff über. Wandelt sich beim Aufbewahren in **Tribenzylmelamin** $(C_7H_7.NH.CN)_3$ um, das aus Alkohol in Blättern krystallisirt und viel höher als Benzylcyanamid schmilzt. — Salzsaures Tribenzylmelamin $C_{24}H_{24}N_6.2HCl$ krystallisirt in Nadeln und löst sich schwer in Wasser, leichter in Salzsäure und Alkohol.

Dibenzylcyanamid $C_{15}H_{14}N_2 = (C_7H_7)_2N.CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von Dibenzylamin (LIMPRICHT, *A.* 144, 317). — Große Blätter. Schmelzp.: 53—54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibenzylguanidin $C_{15}H_{17}N_3 = NH.C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Benzylamin mit einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanamid oder beim Einleiten von trocknem Chlorcyan in trocknes Benzylamin (STRAKOSCH, *B.* 5, 695). — Blätter oder Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — $C_{15}H_{17}N_3.HCl$. Blätter. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

3. Basen $C_8H_{11}N$.

1. **Xylidine** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$. a. o-Xylidin. *Bildung.* Durch Reduktion von nitrirtem o-Xylol (WROBLEVSKY, *A.* 207, 97). — *Darstellung.* Man nitrirt, durch Digeriren mit verd. Salpetersäure von p-Xylol befreites, Theerölxylol, reducirt und kocht das erhaltene Xylidin mit Essigsäure. Das Produkt wird destillirt und das unter 310° Siedende gesondert aufgefangen. (Ueber 320° geht das Acetylderivat von m-Xylidin über). Man zerlegt es durch Kochen mit Natron. — Flüssig. Siedep.: 215°. Bleibt bei — 20° flüssig. Spec. Gew. = 0,9942 bei 20°. Die Salze krystallisiren sehr schön. — $C_8H_{11}N.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Große Tafeln. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Große Tafeln. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 2,70 Thle. Salz. — $C_8H_{11}N.H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Große Tafeln. — Dioxalat $C_8H_{11}N.C_2H_2O_4$. Lange, dicke, prismatische Nadeln.

Acetxylid $C_8H_{10}(C_2H_3O)N$. Tafeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure; nicht schwer löslich in Wasser.

b. Unsymmetrisches m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Reduciren von a-Nitro-m-Xylol mit Eisenfeile und Essigsäure (DEUMELANDT, *A.* 144, 273); aus Dinitro-m-Xylol durch Ueberführung in a-Nitroxylol und Reduktion des Letzteren (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 418). Beim Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit Holzgeist auf 300° (HOFMANN, *B.* 9, 1295). Beim Glühen von o-Amidomesitylensäure ($CH_3:CH_3:NH_2:CO_2H = 1:3:4:5$) mit Kalk (SCHMITZ, *A.* 193, 177). — Flüssig. Siedep.: 212°. Spec. Gew. = 0,9184 bei 25° (H.). — $C_8H_{11}N.HCl$. Monokline Prismen. In kaltem Wasser schwer löslich (SCHMITZ). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_8H_{15}N.HNO_3$. Rhombische Tafeln. — Vom oxalsauren Salze lösen 100 Thle. Wasser bei 18° 3,319 Thle.

Derivate: HOFMANN.

Chlorxylidin $C_8H_{10}ClN$ (?). *Bildung.* Aus a-Nitro-m-Xylol mit Zinn und Salzsäure, neben Xylidin (TAWIDAROW, *Z.* 1870, 419). — Krystalle. Schmelzp.: 89°.

Bromxylidin $C_8H_{10}BrN(CH_3 : CH_3 : NH_2 : Br = 1 : 3 : 4 : 5)$. *Bildung.* Beim Bromiren von Acetxylid (GENZ, *B.* 3, 225). — Kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp. 96—97°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Aethylnitrit symmetrische Bromxylol (WROBLEVSKY, *A.* 192, 215).

Dibromxylidin $C_8H_9Br_2N$. *Bildung.* Beim Bromiren von Acetxylid (GENZ).

Nitroxylidin $C_8H_{10}(NO_2)N(CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Acetxylid (HOFMANN). Man zerlegt die Acetylverbindung durch Kochen mit conc. HCl. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 69° (H.); 76° (WROBLEVSKY, *A.* 207, 94). Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches Nitroxylol (WROBLEVSKY). Die Salze werden durch viel Wasser zerlegt.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Breite, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol.

Dibromacetxylid $C_{10}H_{11}Br_2NO = C_8H_7Br_2.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Acetxylid und 2 Mol. Brom (GENZ, *B.* 3, 226). — Krystalle. Unlöslich in Wasser.

Nitroacetxylid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_8(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man trägt Acetxylid in eine Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher und 5 Thln. rauchender Salpetersäure ein (HOFMANN). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 172—173° (H.); 180° (WROBLEVSKY, *A.* 207, 93).

Oxalylxylid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von oxalsaurem Xylidin auf 200—220° (GENZ, *B.* 3, 227). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 204°. Unlöslich in Alkohol.

Xylylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH(C_8H_9)$. *Bildung.* Aus Xylidinsulfat und

kaliumcyanat (GENZ), — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Unlöslich in Wasser.

Dixylylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = CO(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 3 Thln. Xylidin (GENZ). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 250°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ u. s. w.

Dixylylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Aus Xylidin und CS_2 (HOFMANN). — Krystalle. Schmelzp.: 152—153°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol.

Xylylsenföl $CS.N.C_8H_9$. *Bildung.* Aus Dixylylthioharnstoff und P_2O_5 (HOFMANN). — Krystalle.

Dixylylguanidin $C_{17}H_{21}N_3 = NH.C(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von *s*-Dixylylthioharnstoff mit alkoholischem Ammoniak und PbO (HOFMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—158°. Unlöslich in Wasser.

c. Symmetrisches m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Durch Reduktion von symmetrischem Nitro-m-Xylol (WROBLEVSKY, *A.* 207, 95). — Flüssig. Siedep.: 220—221° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9935 bei 0°. — $C_8H_{11}N.HCl$. Lange Nadeln. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 4,66 Thle. Salz. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4 + H_2O$.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Grofse, flache Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 144,5°.

d. Benachbartes m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 2$). *Bildung.* Bei der Destillation von p-Amidomesitylensäure ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : CO_2H = 1 : 2 : 3 : 5$) mit Kalk (SCHMITZ, *A.* 193, 179). — Siedep.: 216° (i. D.). — $C_8H_{11}N.HCl$. Grofse, tafelförmige, dünne, monokline Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

e. p-Xylidin ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:4:3$). *Bildung.* Beim Reduciren von Nitro-p-Xylol mit Eisenfeile und Essigsäure (SCHAUMANN, *B.* 11, 1537). — Flüssig. Siedep.: 220—221°. — $C_8H_{11}N.HCl + H_2O$. Blätter. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Flache Nadeln. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. — $(C_8H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$.

Chlor-p-Xylidin $C_8H_{10}ClN = C_6H_2Cl(CH_3)_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Nitro-p-Xylol mit Zinn und Salzsäure, neben p-Xylidin (JANNASCH, *A.* 176, 55). Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Ungemein löslich in Alkohol, Aether, Benzol. — $C_8H_{10}ClN.HCl + 2H_2O$. Zollange Nadeln. — Das salpetersaure Salz krystallisirt in grofsen rhomboëdrischen Tafeln. — $(C_8H_{10}ClN)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Viel schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $(C_8H_{10}ClN)_2.C_2H_2O_4$. Rhombische Tafeln. Schwerer löslich als das Sulfat.

Nitroxylidin $C_8H_{10}(NO_2)N$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Dinitro-p-Xylol (Schmelzp.: 123,5°) mit NH_3 und H_2S (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 22). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. — $C_8H_{10}(NO_2)N.HCl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Aus β-Dinitro-p-Xylol konnte kein Nitroxylidin erhalten werden.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 138—139°. Trägt man es in eine kalte Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher und 5 Thln. rauchender Salpetersäure ein, so entsteht

Nitroacetxylid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_8(NO_2).NH(C_2H_3O)$. Gelbliche, moosartige Vegetation (aus Wasser). Schmelzp.: 192° (SCHAUMANN, *A.* 11, 1538).

Oxalylxylid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von oxalsaurem p-Xylidin auf 125—130° (SCHAUMANN). — Flache Prismen (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Xylidinderivate unbekannter Constitution. — $2C_8H_{11}N.CoCl_2$ (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 82).

Nitroxylidin $C_8H_{10}(NO_2)N(CH_3 : CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4 : 2$ oder 6). *Bildung.* Durch partielle Reduktion von Dinitro-m-Xylol (Schmelzp.: 93°) (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 18). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 123°. Giebt mit Aethylnitrit o-Nitro-m-Xylol. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Die Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$. — $(C_8H_{10}N_2O_2)_2.H_2SO_4$. — $(C_8H_{10}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$.

Dinitroxylidin $C_8H_9(NO_2)_2N$. 1. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitroxylol (Schmelzp.: 177°) mit alkoholischem Schwefelammonium (BUSSENIUS, EISENSTUCK, *A.* 113, 165; vrgl. *A.* 133, 45; 144, 277; 147, 24). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. Wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Das salzsaure Salz verliert schon an der Luft alle Säure.

2. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylxylidin mit Salpetersäure (KRELL, *B.* 5, 879). — Gelbliche, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 105°.

Trinitroxylidin $C_8H_8(NO_2)_3N$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dimethylxylidin mit rauchender Salpetersäure (KRELL). — Gelbe Schuppen. Schmelzp.: 115°.

Methylxylidin $C_9H_{13}N = C_8H_9.NH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Dimethylanilin auf 220—230°, neben Dimethyltoluidin und wenig Dimethylxylidin (HOFMANN, *B.* 5, 712).

Dimethylxylidine $C_{10}H_{15}N = C_8H_9.N(CH_3)_2$. 1. *Bildung.* Aus Methylxylidin und Jodmethyl (HOFMANN, *B.* 5, 712). — Flüssig. Siedep.: 196°. Spec. Gew. = 0,9293.

2. *Bildung.* Aus rohem Xylidin und Jodmethyl (HOFMANN, *B.* 5, 714). — Flüssig. Siedep.: 203°. Verbindet sich leichter mit Jodmethyl als das erste Dimethylxylidin (Siedep.: 196°).

3. Nebenprodukt von der Darstellung des Methylanilins (SESEMANN, *B.* 6, 446). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87°. Giebt mit Bromäthyl ein durch Alkalien nicht zersetzbares Bromid $C_8H_9.N(CH_3)_2.C_2H_5.Br$.

Trimethylxylidin. Das Jodür $C_8H_9.N(CH_3)_3J$ entsteht aus Dimethylxylidin und Jodmethyl (HOFMANN).

Phenylxylidin $C_{14}H_{15}N = C_8H_9.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Xylidin auf 280—300° (GIRARD, VOGT, *Bl.* 18, 69). — Schmelzp.: 52°. Siedep.: 278—282° bei 485 mm.

Tolylxylidin $C_{15}H_{17}N = C_8H_9.NH(C_7H_7)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 70°. Siedep.: 298—302° bei 487 mm (GIRARD, VOGT).

Dixylylamin $C_{16}H_{19}N = NH(C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Xylidin mit salzsaurem Xylidin auf 280—300° wurden zwei Dixylylamine erhalten, die den gleichen Siedepunkt (305—315°) zeigten, und von denen das eine flüssig war, das andere krystallisirte und bei 162° schmolz (VOGT, GIRARD).

Xylylcarbaminsäureester $C_{11}H_{15}NO_3 = NH(C_8H_9).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und Xylidin (HOFMANN, *B.* 3, 657). — Nadeln. Schmelzp.: 58°. Giebt beim Destilliren mit P_2O_5:

Xylylisocyanat $CO.N.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 200°.

Xylidin und Chloral verbinden sich zu $C_{18}H_{21}Cl_3N_2 = CCl_3.CH(NH.C_8H_9)_2$ (WALLACH, *A.* 173, 283). Feine Nadeln. Schmelzp.: 95—99°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

2. **Amidoäthylbenzole** $C_2H_5.C_6H_4.NH_2$. a. o-Amidoäthylbenzol. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitroäthylbenzol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 108). — Flüssig. Siedep.: 210—211°. Spec. Gew. = 0,983 bei 22°. — $C_8H_{11}N.HNO_3$.

Acetylamidoäthylbenzol $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Siedep.: 304—305°. In Wasser leichter löslich als die p-Verbindung.

b. p-Amidoäthylbenzol. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitroäthylbenzol (BEILSTEIN, KUHLBERG); beim Erhitzen von salzsaurem Aethylanilin auf 300—330° (HOFMANN, *B.* 7, 527). — Flüssig. Siedep.: 213—214°. Spec. Gew. = 0,975 bei 22°. — $C_8H_{11}N.HCl$. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_8H_{11}N.NHO_3$. — Das charakteristische Sulfat ist schwer löslich.

Trimethylamidoäthylbenzoljodid $C_{11}H_{18}NJ = C_8H_9.N(CH_3)_3J$ entsteht bei anhaltendem Behandeln von Amidoäthylbenzol mit Jodmethyl (HOFMANN).

Acetylamidoäthylbenzol $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Kleine, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 94°. Siedep.: 315—317°.

3. **Tolylmethylamin** $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$. a. m-Tolylmethylamin(?). *Bildung.* Entsteht, neben Di- und Tritolylmethylamin, beim Erhitzen von Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ (S. 819) mit alkoholischem Ammoniak auf 116° (PIEPER, *A.* 151, 129). Der Röhreninhalt wird abfiltrirt (ins Filtrat geht nur ein Theil des Tritolylmethylamins über) und das Ungelöste mit Wasser übergossen, wobei Tritolylmethylamin zurückbleibt, während Mono- und Ditolylmethylamin, an HCl gebunden, in Lösung gehen. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung krystallisirt zuerst salzsaures Ditolylmethylamin. — Stark nach Häringlake riechendes Oel. Siedep.: 196°. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Zieht begierig CO_2 an. — $C_8H_{11}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 185°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Ditolylmethylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3.C_6H_4.CH_2)_2.NH$. Nach Häringslake riechendes Oel. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Zersetzt sich über 210°.

$(C_8H_9)_2NH.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_8H_9)_2NH.HBr$. Schmelzp.: 195—196°.

Tritolylmethylamin $C_{24}H_{27}N = (CH_3.C_6H_4.CH_2)_3N$. Oel. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist. Nicht flüchtig. Wird von Bromwasser in Toluylsäurealdehyd und Ditolylmethylamin zerlegt. — $(C_8H_9)_3N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 212°; 203—20[illegible] (JANASCH, *A.* 142, 303). Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol

zerfällt beim Erhitzen im trocknen Salzsäurestrome in Tolylchlorid und Ditolylmethylamin. — $(C_8H_9)_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 122° (JANASCH).

b. p-Tolylmethylamin. *Bildung.* Beim Behandeln p-Toluylthiamid $CH_3.C_6H_4.CS.NH_2$, in alkoholischer Lösung, mit Zink und Salzsäure (PATERNÒ, SPICA, *B.* 8, 441).

4. **Phenyläthylamin** $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ mit Zink und Salzsäure (BERNTHSEN, *A.* 184, 304; SPICA, *J.* 1879, 440). Aus Amygdalin, Hydrocyanbenzaldehyd $2C_7H_6O.HCN$ (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1700) oder rohem Kirschlorbeeröl mit Zink und Salzsäure (FILETI, *B.* 12, 297). — Flüssig (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1308). Siedep.: 193° (SPICA). Ziemlich löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Zieht CO_2 an. — Das salzsaure Salz zerfällt bei der trocknen Destillation in Styrol C_8H_8, Salmiak und salzsaures Diphenyläthylamin $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2.NH.HCl$ (F., P.).

$C_8H_{11}N.HCl$. Blätter oder Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 217° (F). 100 Thle. Wasser von 14° lösen 79,5 Thle. Salz (F., P., *B.*, 12, 1700). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in heifsem Alkohol. — Das Carbonat schmilzt bei 87—88° (SPICA); 101—104° (F., P., *B.* 12, 1700).

Aethylphenyläthylamin $C_{10}H_{15}N = C_8H_9.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz $(C_8H_9.NH.C_2H_5).HBr$ scheidet sich auf Zusatz von Bromäthyl zu einer Lösung von Phenyläthylamin in $CHCl_3$ aus (BERNTHSEN). Es krystallisirt in grofsen Tafeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Das freie Aethylphenyläthylamin krystallisirt in Blättchen. — $(C_8H_9.NH.C_2H_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Phenyläthylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH(C_8H_9)$. Prismen. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol (SPICA, *J.* 1879, 441).

Diphenyläthylamin $C_{16}H_{19}N = NH(C_8H_9)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Mono- und Triphenyläthylamin, beim Behandeln von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure (SPICA, *J.* 1879, 440). Das salzsaure Salz entsteht bei der trocknen Destillation von salzsaurem Phenyläthylamin. $2C_8H_9.NH_2.HCl = (C_8H_9)_2NH.HCl + NH_4Cl$ (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1308). — Flüssig. Siedet unter gewöhnlichem Druck oberhalb 360°. Siedep.: 335—337° bei 603 mm (S.). Sehr wenig löslich in Wasser. — Das salzsaure Salz bildet perlmutterglänzende Schüppchen. Schmelzp.: 260° (S.); 265° (F., P.). Löslich in 100 Thln. Wasser von 14° (F., P., *B.* 12, 1700). — $(C_{16}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelb.

Diphenyläthylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = NH_2.CO.N(C_8H_9)_2$. Prismen. Schmelzp.: 108—109° (SPICA).

Triphenyläthylamin $C_{24}H_{27}N = N(C_8H_9)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Mono- und Triphenyläthylamin, beim Behandeln von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure (SPICA, *J.* 1879, 440). Zur Trennung fällt man die alkoholische Lösung der salzsauren Salze aller 3 Basen fraktionnirt mit Aether. Erst fällt das Salz der sekundären und zuletzt das der tertiären Base aus. — Oel. In Wasser sehr wenig löslich. — $C_{24}H_{27}N.HCl$. Breite Nadeln; Schmelzp.: 137—138°.

4. Basen $C_9H_{13}N$.

1. **Mesidin** $(CH_3)_3C_6H_2.NH_2(CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 5 : 6)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitromesitylen (FITTIG, STORER, *A.* 147, 3). Beim Erhitzen von Trimethylanilinjodür im Rohr auf 335° (HOFMANN, *B.* 5, 715; 8, 61). $C_6H_5N(CH_3)_3.J = C_6H_2(CH_3)_3.NH_2.HJ$. — Flüssig. Siedep.: 229—230° (LADENBURG, *A.* 179, 172); 227° (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). Spec. Gew. = 0,9633 (HOFMANN). — Salze: FITTIG, STORER. — $C_9H_{13}N.HCl$. Säulen. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.SnCl_2$. Schwer lösliche Nadeln. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kaum löslich in heifsem Wasser. — $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. Läfst sich nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisiren.

Nitromesidin $C_9H_{10}(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Dinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium (MAULE, *A.* 71, 137); beim Nitriren von Acetylmesidin und Zerlegen des gebildeten Acetylnitromesidins mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 150—160° (LADENBURG, *A.* 179, 165; BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Bleibt beim Kochen mit Natronlauge unverändert. Giebt mit Aethylnitrit Nitromesitylen. — Salze: MAULE. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Farblose Nadeln. Verliert beim Behandeln mit Wasser Säure. — $(C_9H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{12}N_2O_2)_3PO_4$. Orangegelbe Blätter.

Dinitromesidin $C_9H_9(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium (FITTIG, *A.* 141, 138); beim Behandeln von Acetylnitromesidin mit Salpeterschwefelsäure (LADENBURG, *A.* 179, 167). — Glänzende, gelbe

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—195°. So gut wie unlöslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in heifsem Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit Dinitromesitylen. Verbindet sich mit starken Säuren (löst sich in conc. Salzsäure), die Salze werden aber durch Wasser sofort zersetzt.

Dimethylmesidin $C_{11}H_{17}N = C_9H_{11}.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Mesidin und Jodmethyl (HOFMANN, *B.* 5, 718; vergl. HOFMANN, MARTIUS, *B.* 4, 747). — Flüssig. Siedep.: 213—214°. Spec. Gew. = 0,9076. Verbindet sich selbst bei 150° nicht mit Jodmethyl. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Acetylmesidin $C_{11}H_{15}NO = C_9H_{11}.NH(C_2H_3O)$. Breite Prismen (aus Alkohol). — Schmelzp.: 216—217°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem (LADENBURG; BIEDERMANN, LEDOUX).

Acetylnitromesidin $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_9H_{10}(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Acetylmesidin in Eisessig mit rauchender Salpetersäure (BIEDERMANN, LEDOUX) oder beim Behandeln von Acetylmesidin mit reiner rauchender Salpetersäure, welche mit etwas gewöhnlicher Säure verdünnt ist (LADENBURG). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 191° (L.); 186—188° (B., L.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Löst sich in rauchender Salzsäure und wird daraus nicht durch Wasser, sondern nur auf Zusatz von NH_3 ausgeschieden. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert.

Acetyldinitromesidin $C_{11}H_{13}N_3O_5 = C_9H_9(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man löst Acetylnitromesidin in einem Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und $1\frac{1}{2}$ Vol. conc. Schwefelsäure (LADENBURG). — Nadeln. Schmelzp.: 275°. Löslich in 20 Thln. siedenden Alkohols. Wird von rauchender Salzsäure, bei 160° im Rohr, in Dinitromesidin und Essigsäure gespalten.

2. **Pseudocumidin** (Amido-a-Trimethylbenzol) $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2(CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4:6)$. *Bildung.* Aus Nitropseudocumol $C_6H_2(CH_3)_3.NO_2$ mit Zinn und Salzsäure (SCHAPER, *Z.* 1867, 13). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 62°.
$C_9H_{13}N.HCl$. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.SnCl_2$. Blättchen.

Nitrocumidin $C_9H_{12}N_2O_2 = C_9H_{12}(NO_2)N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitro-Pseudocumol mit alkoholischem Schwefelammonium (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 262). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Quadratische Tafeln; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_9H_{12}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

3. **Cumidin** (Amidoisopropylbenzol) $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrocumol $C_3H_7.C_6H_4(NO_2)$ (aus Cuminsäurecumol) (NICHOLSON, *A.* 65, 58). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch zu viereckigen Tafeln. Siedep.: 225°. Spec. Gew. = 0,9526. — $C_9H_{13}N.HCl$. — $C_9H_{13}N.HNO_3$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Wenig löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich in wenig Alkohol, die Lösung scheidet nach einigem Stehen rothe Oeltropfen ab.

Cyanid $C_{20}H_{26}N_4 = (C_9H_{13}N)_2.(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Cumidin (HOFMANN, *A.* 66, 145). — Lange Nadeln. — Das salzsaure Salz des Cyanids ist in Wasser fast unlöslich.

Nitrocumidin $C_9H_{12}N_2O_2 = C_9H_{12}(NO_2)N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrocumol mit alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, *J.* 1847/48, 665). — Gelbliche Schuppen. Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.
$C_9H_{12}N_2O_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. — $(C_9H_{12}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$.

Ein isomeres (?) **Cumidin** $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$ entsteht, neben anderen Basen, beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 300° (HOFMANN, MARTIUS, *B.* 4, 747) oder von (käuflichem) salzsaurem Xylidin mit Holzgeist auf 250—300° (HOFMANN, *B.* 13, 1730). — Flüssig. Siedep.: 225—226°. Wird zur Darstellung eines Ponceau-Farbstoffes benutzt. — $[C_9H_{11}.N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$. — $C_9H_{11}N(CH_3)_3J$ (HOFMANN, MARTIUS.)

5. Basen $C_{10}H_{15}N$.

1. **Cymidin** (Amido-p-Methylpropylbenzol) $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrocymol mit Eisenfeile und Essigsäure (BARLOW, *A.* 98, 248). Da kein homogenes Nitrocymol verwendet wurde, so beziehen sich BARLOW's Angaben offenbar auf ein Gemenge zweier isomeren Basen. — Flüssig. Siedep.: 250°.
$C_{10}H_{15}N.HCl$. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

2. **Cumylamin** $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Di- und Tricumylamin, beim Erhitzen von Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (ROSSI, *A. Spl.* 1, 141). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thiocuminamid $C_3H_7.C_6H_4.CS.NH_2$ mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (CZUMPELIK, *B.*

185). — Flüssig. Siedet bei 280° unter theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, slich in siedendem Alkohol und in Aether. Zieht CO_2 an.

Das salzsaure Salz bildet perlmutterglänzende, rhombische Blättchen. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2$. tCl_4. Unlöslich in Wasser (Cz.); ziemlich löslich in siedendem Wasser (R.); löslich in Alkohol.

Dimethylcumylamin $C_{12}H_{19}N = C_{10}H_{13}.N(CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Aus Cumylamin (?) nd Jodmethyl (HOFMANN, MARTIUS, *B.* 4, 747).

Dicumylamin $C_{20}H_{27}N = NH(C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Cumylchlorid und alkoholschem Ammoniak (ROSSI) (S. Cumylamin). Das Produkt der Einwirkung wird verdunstet nd der Rückstand mit Wasser behandelt. Hierbei bleibt freies Tricumylamin ungelöst. us der wässrigen Lösung krystallisirt zunächst salzsaures Dicumylamin, dann das löslichere alzsaure Cumylamin. — Dicumylamin ist flüssig. Siedet über 300° unter Zersetzung. Unölich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Tricumylamin $C_{30}H_{39}N = (C_{10}H_{13})_3N$. *Bildung.* Aus Cumylchlorid und NH_3. (S. Dicumylamin). — Rhombische Blätter. Schmelzp.: 81—82°. Unlöslich in Wasser, etwas öslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem und in Aether. Reagirt nicht alkalisch. — Das salzsaure Salz bildet Nadeln, die sich nicht in Wasser lösen, aber leicht in Alkohol. Das Platindoppelsalz ist eine zähe, schwer krystallisirende Substanz.

Cumylharnstoff $C_{11}H_{16}N_2O = NH_2.CO.NH(C_{10}H_{13})$. *Bildung.* Aus Cumylisocyanat $C_{10}H_{13}.N.CO$ und Ammoniak (RAAB, *B.* 8, 1151). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser.

Phenylcumylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH(C_{10}H_{13})$. *Bildung.* Aus Cumylisocyanat und Anilin (RAAB). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 146°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dicumylharnstoff $C_{21}H_{28}N_2O = CO(NH.C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Cumylisocyanat nd Cumylamin (RAAB, *B.* 10, 52). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 122°.

Cumylisocyanat $C_7H_7.N.CO$. *Bildung.* Aus Chlorcumyl $C_{10}H_{13}.Cl$ (durch Behandeln on Cuminalkohol mit HCl bereitet) und Silbercyanat (RAAB). — Wurde nicht frei von Cumylcyanurat erhalten.

Dicumylthioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = CS(NH.C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Cumylsenföl nd Cumylamin oder aus Cumylamin, CS_2 und Alkohol (RAAB, *B.* 10, 53). — Nadeln. Schmelzp.: 128°.

Cumylsenföl $C_{11}H_{13}NS = C_{10}H_{13}.N.CS$. *Bildung.* Man mengt 1 Mol. CS_2 mit 2 Mol. Cumylamin und behandelt das Produkt mit Sublimat (RAAB). — Schwach, aber deutlich nach Senf riechende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 245—270°.

6. Basen $C_{11}H_{17}N$.

1. **Amidoamylbenzol** $C_5H_{11}.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Amylanilin auf 300—340° (HOFMANN, *B.* 7, 529). $C_6H_5.NH(C_5H_{11}).HCl = C_5H_{11}.C_6H_4.NH_2.HCl$. — Flüssig. Siedep.: 260—265°. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Trimethylamidoamylbenzoljodid $C_{14}H_{24}NJ = C_5H_{11}.C_6H_4.N(CH_3)_3J$ entsteht bei anhaltendem Behandeln von Amidoamylbenzol mit Jodmethyl (HOFMANN).

2. **Amidopentamethylbenzol** (?) $C_6(CH_3)_5.NH_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Trimethylanilinjodid $C_6H_5N(CH_3)_3J$ auf 330°, neben andern Basen (HOFMANN, *B.* 5, 721).

XIII. Sulfonsäuren des Anilins und seiner Homologen.

Die Sulfonsäuren der aromatischen Basen entstehen beim Erhitzen der Basen mit rauchender Schwefelsäure oder bei der Reduktion der nitrirten Kohlenwasserstoffsulfonsäuren mit Schwefelammonium. Im ersteren Falle erfolgt der Eintritt des Schwefelsäurerestes unter denselben Bedingungen wie der Eintritt von Chlor. Gleichwie beim Chloriren n Anilin zunächst p-Chloranilin entsteht, so wird auch beim Erhitzen von Anilin t rauchender Schwefelsäure p-Anilinsulfonsäure gebildet.

Statt die freien Basen mit Schwefelsäure zu erhitzen empfiehlt es sich, nach LIMPRICHT 7, 1349), eine Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk $(C_2H_5.SO_4)_2Ca$ mit der oxalsauren e zu fällen, die Lösung der ätherschwefelsauren Base zu verdunsten und den Rückd allmählich bis auf 200° zu erhitzen. Das Zurückbleibende wird aus Wasser umstallisirt. Es bilden sich nur wenig Nebenprodukte. — Will man Nitrosulfonsäuren uciren, so übersättigt man dieselben mit NH_3 und leitet so lange H_2S ein, als noch

Temperaturerhöhung eintritt. Man verdunstet zur Entfernung des Schwefelammoniums, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und säuert stark mit Salzsäure an (LIMPRICHT, *A.* 177, 79).

Die Amidosulfonsäuren krystallisiren meist gut. Sie röthen sich leicht an der Luft, lösen sich schwer in kaltem Wasser, gar nicht in Weingeist und Aether. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich, meist ohne vorher zu schmelzen. Sie verbinden sich mit Basen aber nicht mit Säuren. Gegen salpetrige Säure verhalten sie sich dem Anilin analog. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom erfolgt leicht Substitution, wobei zuweilen ein Theil des Chlors oder Broms an die Stelle des Schwefelsäurerestes (SO_3H) tritt.

1. Sulfonsäuren des Anilins.

1. **Anilinsulfonsäuren** $C_6H_7NSO_3 = NH_2.C_6H_4.SO_3H$. a. o-Anilinsulfonsäure $NH_2.C_6H_4.SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitrobenzolsulfonsäure (LIMPRICHT, BERNDSEN, *A.* 177, 98); aus nitrirter m-Brombenzolsulfonsäure durch Reduktion und Elimination des Broms (THOMAS, *A.* 186, 128). — Rhomboëdrische Krystalle (wasserfrei) oder vierseitige Säulen (mit $\frac{1}{2}H_2O$). 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 7° 1,060 g wasserfreie Säure; bei 21° 1,660 Thle. (THOMAS); bei 11° 1,310 Thle. (BAHLMANN, *A.* 186, 309). Die Lösung des Baryumsalzes giebt mit Bromwasser einen Niederschlag von dibromanilinsulfonsaurem Baryum und Tribromanilin. — $K.C_6H_6NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (BAHLMANN). — $Ba.\bar{A}_2$. Schiefe, vierseitige Säulen (L., B.); hält nach THOMAS $2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Sechsseitige Blättchen. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 6° 3,508 g wasserfreies Salz (L., B.). — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser (BAHLMANN).

b. m-Anilinsulfonsäure $NH_2.C_6H_4.SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitrobenzolsulfonsäure (LAURENT, *J.* 1850, 418; SCHMITT, *A.* 120, 164). — Verhalten: BERNDSEN, *A.* 177, 82. — Krystallisirt wasserfrei in langen, feinen Nadeln. Beim langsamen Verdunsten entstehen monokline Prismen, die $1\frac{1}{2}H_2O$ halten. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 7° 1,276 g wasserfreier Säure (B.). 1 Thl. Säure löst sich in 68 Thln. Wasser von 15° (SCHMITT). Giebt mit Chromsäuregemisch (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 168) oder mit Braunstein und Schwefelsäure kein Chinon. Bromwasser erzeugt Di- und Tribromanilinsulfonsäure, aber kein Tribromanilin (Unterschied von der p-Säure). Ueberschüssiges Brom oder Chlor geben Brom- oder Chloranil (BECKURTS, *A.* 181, 209). Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht m-Brombenzolsulfonsäure.

$Ba(C_6H_6NSO_3)_2 + 6H_2O$. Kleine Säulen, leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Sechsseitige Prismen. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 6° 2,600 Thle. Salz.

Amid $NH_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Amid der m-Nitrobenzolsulfonsäure mit alkoholischem Schwefelammonium (LIMPRICHT, *A.* 177, 72). — Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 135°.

c. p-Anilinsulfonsäure (Sulfanilsäure). *Bildung.* Beim Erhitzen von Säureaniliden (Oxanilid, Formanilid) mit conc. Schwefelsäure (GERHARDT, *A.* 60, 310); beim Erhitzen von Anilin mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 163). Aus Anilin und Aethylschwefelsäurechlorid $(C_2H_5O).SO_2Cl$ (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 454). p-Phenolsulfonsaures Anilin zerfällt bei der Destillation in Phenol und p-Anilinsulfonsäure (PRATESI, *B.* 4, 970; KOPP, *B.* 4, 978). Bei der Reduktion von p-Nitrobenzolsulfonsäure (LIMPRICHT); beim Kochen von Nitrobenzol mit schwefligsaurem Ammoniak und absolutem Alkohol (SMIT, *B.* 8, 1442; vrgl. HILKENKAMP, *A.* 95, 86). — *Darstellung.* Durch Erhitzen von ätherschwefelsaurem Anilin (s. S. 957) (LIMPRICHT, *A.* 177, 80). — Rhombische Tafeln, die sehr rasch verwittern. Krystallisirt aus einprocentigen Lösungen mit $2H_2O$ in monoklinen Krystallen (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 246). 100 ccm wässriger Lösung halten bei 6° 0,592 g wasserfreie Säure (LIMPRICHT, *A.* 177, 76); 1 Thl. Säure löst sich in 182 Thln. Wasser von 0° (SCHMITT, *A.* 120, 134). Sehr beständig. Wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert; entwickelt erst beim Schmelzen mit Kali Anilin. Bromwasser, zur Lösung des Baryumsalzes gefügt, giebt einen Niederschlag von dibromanilinsulfonsaurem Baryum und Tribromanilin. Starke Säure: die Alkalisalze reagiren neutral. Beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor entsteht p-Chlorbenzolsulfonsäure (GOSLICH, *A.* 180, 106), ebenso erhält man p-Brombenzolsulfonsäure beim Austausch von NH_2 gegen Brom (MEYER, *A.* 156, 291; 159, 3; GOSLICH, *A.* 180, 95) Vom Chromsäuregemisch wird p-Anilinsulfonsäure zu Chinon $C_6H_4O_2$ oxydirt (MEYER, ADOR, *A.* 159, 7). Vollständiger gelingt diese Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit freier Chromsäure (SCHRADER, *B.* 8, 759). Mit $KMnO_4$ entsteht Azobenzoldisulfonsäure (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 264). — Mit Aethylnitrit entsteht Benzolsulfonsäure; salpetrige Säure und Wasser geben Phenolsulfonsäure.

Salze: GERHARDT; LAAR. — $NH_4.C_6H_6NSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (L.). Rhombische Prismen. —

ılfonsäure und Aetherphosphorsäuren (LAAR).

iocarbanilsulfonsäureanhydrid $C_7H_5NS_2O_3 = C_6H_4\langle^{NH.CS}_{SO_2.O}$. *Bildung.* Aus enföl und SO_3 (MAGATTI, *B.* 11, 2267). $C_6H_5N.CS + SO_3 = C_7H_5NS_2O_3$. — Krystalle nzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 180—183°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Eisessig. Leicht löslich in siedendem Benzol, $CHCl_3$, Nitrobenzol. Unlöslich in und Alkalien. Wird durch Alkalien leicht entschwefelt. Zerfällt mit Wasser, r bei 100°, in H_2S, CO_2 und p-Anilinsulfonsäure.

ilindisulfonsäuren $C_6H_7NS_2O_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H)_2$. a. Anilin-o-Disulfon-?) $C_6H_7NS_2O_6 + 4H_2O(NH_2:SO_3H:SO_3H = 1:3:4)$(?). *Bildung.* Bei vierstündigem n von m-Anilinsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (DREBES, *B.* 9, ANDER, *A.* 198, 21). — Rhombenoktaëder. In Wasser und Alkohol sehr leicht Geht durch Aethylnitrit in Phenetoldisulfonsäure $C_2H_5.OC_6H_3(SO_3H)_2$ über. lze: ZANDER. — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$. — $K_2.\bar{A} + H_2O$; — $KH.\bar{A}$. — $Ba\bar{A}$ + ; hält $1H_2O$ (D.); — $Ba(H.\bar{A})_2 + {}^1/_2H_2O$ (?). 100 g wässriger Lösung von 8° halten g trocknes Salz. — $Pb.\bar{A} + H_2O$; — $Pb(H\bar{A})_2$.

Anilin-m-Disulfonsäure $C_6H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion Nitro-m-Benzoldisulfonsäure mit Schwefelammonium (HEINZELMANN, *A.* 188. 167). r- und sechsseitige Säulen. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Giebt mit Bromwasser einen Niederschlag von Bromanil $C_6Br_4O_2$. Die neutralen ind löslicher als die sauren. — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$; — $NH_4.H.C_6H_5NS_2O_6$ + – $K_2.\bar{A}$. Krystallisirt mit $3H_2O$ in rhombischen Oktaëdern oder mit $4H_2O$ in langen, Säulen; — $KH.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 3{}^1/_2H_2O$. Lange, dünne Säulen, leicht löslich in — $Ba(H.C_6H_5NS_2O_6)_2 + 5H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}$ + . Sechsseitige Säulen; — $Pb.(H.\bar{A})_2 + 6H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$. Rhombische Tafeln.

Anilin-m-Disulfonsäure (Disulfanilsäure) $C_6H_7NS_2O_6 + 2H_2O(NH_2:SO_3H:$ $= 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Anilinsulfonsäure (HOFMANN, BUCK-. 100, 164) oder o-Anilinsulfonsäure (ZANDER, *A.* 198, 17) mit rauchender Schwefel-af 170—180°; bei der Reduktion von β-Nitro-m-Benzoldisulfonsäure (HEINZELMANN, 170). — *Darstellung.* Zur Reinigung stellt man das saure Bleisalz dar (ZANDER, *A.* — Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt er 120°. Giebt mit Bromwasser Bromanilindisulfonsäure, Dibromanilinsulfonsäure ibromanilin. Beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht m-Benzoldisulfonsäure s, *B.* 9, 552; ZANDER). Die sauren Salze sind in Wasser schwerer löslich als die n. — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$ (Z.); — $(NH_4)H.\bar{A} + 2H_2O$ (Z.). — $K_2.C_6H_5NS_2O_6$ + EINZELMANN, *A.* 190, 226); — $KH.\bar{A} + H_2O$ (Z.). — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$ (Z.); — $Ca(H\bar{A})_2$

A. 191, 176). Beim Erhitzen von m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure mit Wasser auf 250° (LIMPRICHT, *B.* 10, 1542). — Krystallisirt wasserfrei in feinen Nadeln oder aus verdünnteren Lösungen in kurzen, vierseitigen Prismen. 100 g wässriger Lösung halten bei 4° 1,277 g (L.); bei 11° 1,468 g (SP.); bei 17° 2,61 Thle.; bei 22° 2,54 Thle. (ANDREWS) wasserfreie Säure. Geht beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 120° in m-Anilinsulfonsäure über; benso beim Erhitzen mit Wasser auf 120°. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht o-Dibrombenzol-a-Sulfonsäure.

Salze: LANGFURTH; SPIEGELBERG. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (L.). Krystallisirt mit $1H_2O$ in schiefen, rhombischen Tafeln (SP.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, quadratische Tafeln, leicht löslich in Wasser (SP.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Säulen. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (L.) in Warzen oder Nadeln (ANDREWS). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 17° 5,86 Thle. trocknes Salz (ANDREWS). — $Pb.\bar{A}_2$. Rhombische Säulen (SP.). — $Ag.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (SP.).

b. Sulfonsäure des m-Bromanilins. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acet-m-Bromanilid mit rauchender Schwefelsäure (BORNS, *B.* 8, 1072). — Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

c. p-Bromanilin-o-Sulfonsäure ($NH_2 : SO_3H : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von o-anilinsulfonsaurem Baryum (LIMPRICHT, *A.* 181, 196); beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem p-Bromanilin (NÖLTING, *B.* 8, 1095) oder von Acet-p-Bromanilid mit rauchender Schwefelsäure auf 170—180° (BORNS, *A.* 187, 368); aus nitrirter m-Brombenzolsulfonsäure durch Reduktion (THOMAS, *A.* 186, 126). — Krystallisirt mit $1H_2O$ in haarförmigen Nadeln oder mit $2H_2O$ in derben Prismen. 100 g wässriger Lösung enthalten bei 15° 0,463 g wasserfreie Säure (BAHLMANN, *A.* 186, 311) und bei 22° 0,595 g (THOMAS). Unlöslich in Alkohol. Giebt mit überschüssigem Brom Tribromanilin. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 110° in o-Anilinsulfonsäure über. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht p-Dibrombenzolsulfonsäure; mit Aethylnitrit wird m-Brombenzolsulfonsäure erhalten. — $NH_4.C_6H_5BrNSO_3$ (B.). — $K.\bar{A}$ (TH., B.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ (B.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (TH.).

d. p-Bromanilin-m-Sulfonsäure $C_6H_6BrNSO_3 + 2H_2O$($NH_2 : SO_3H : Br = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von nitrirter o-Brombenzolsulfonsäure mit Zinn- und Salzsäure (BAHLMANN, *A.* 186, 318). — Krystallisirt aus concentrirten Lösungen wasserfrei in feinen Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in rhomboëdrischen Krystallen mit $2H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 18° 1,131 g wasserfreier Säure. Beim Erhitzen der Säure mit HJ und Phosphor auf 130° entsteht m-Anilinsulfonsäure. Beim Austausch von NH_2 gegen Br resultirt p-Dibrombenzolsulfonsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

e. Bromanilinsulfonsäure unbekannter Constitution. *Bildung.* Durch Reduktion von β-Nitro-o-Brombenzolsulfonsäure (BAHLMANN, *A.* 186, 322). — Säulen. 100 g wässriger Lösung halten bei 8° 0,737 g Säure. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Kleine Warzen, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

5. **Bromanilindisulfonsäuren** $C_6H_6BrNS_2O_6$. a. Säure $NH_2.C_6H_2Br(SO_3H)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei Zusatz von 1 Mol. Brom zu einer wässrigen Lösung von α-Anilin-m-Disulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 179). Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt erst unveränderte Anilindisulfonsäure aus. Die Mutterlauge wird mit Ammoniak neutralisirt, wobei zuerst das Ammoniaksalz der Dibromanilindisulfonsäure und dann jenes der Bromanilindisulfonsäure auskrystallisirt. — In Wasser sehr leicht lösliche Prismen. — $(NH_4)_2.C_6H_4BrNS_2O_6$. Grofse Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 8H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$

b. o-Bromanilin-m-Disulfonsäure $C_6H_6BrNS_2O_6 + H_2O$($NH_2:Br:SO_3H:SO_3H = 1:2:4:6$). *Bildung.* Durch Eingiefsen von Brom in eine wässrige Lösung von β-Anilin-m-Disulfonsäure (ZANDER, *A.* 198, 12). — Warzen oder feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die sauren Salze sind schwerer löslich als die neutralen. — $(NH_4)_2.C_6H_4BrNS_2O_6 + 2H_2O$. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Warzen; — $Ba.(H\bar{A})_2 + 5H_2O$ — $Pb.(H\bar{A})_2 + 5H_2O$.

6. **Dibromanilinsulfonsäuren** $C_6H_5Br_2NSO_3 = NH_2.C_6H_2Br_2(SO_3H)$. a. Sulfonsäure des o-Dibromanilins ($NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1:3:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von nitrirter (a-)o-Dibrombenzolsulfonsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 279). — Rhombische Tafeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 0,1089 bei 24° 0,1525 g Säure. Fast unlöslich in Alkohol. Wird von Wasser bei 175° kaum verändert. Beim Austausch von NH_2 gegen Brom entsteht (s-)a-Tribrombenzolsulfonsäure — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Tafeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln; oder $+ 4H_2O$, rhombische Säulen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 11° 0,6696 wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,1095 g wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen. 100 g Lösung von 11° halten 0,0531 g Salz.

b. m-Dibromanilin-o-Sulfonsäure (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Bei der Reduktion von nitrirter (s-)m-Dibrombenzolsulfonsäure (LENZ, *A.* 181, 36); beim Bromiren von o-Anilinsulfonsäure (LIMPRICHT, *A.* 181, 198). — Krystallisirt wasserfrei in kleinen, rhombischen Tafeln oder in vierseitigen Prismen mit $1H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 10,5° 3,04 g wasserfreier Säure (LIMPR.). Ziemlich leicht löslich in Weingeist. Giebt mit überschüssigem Brom Tribromanilin. Mit Aethylnitrit entsteht (s-)m-Dibrombenzolsulfonsäure. Durch Austausch von NH_2 gegen Br wird a-Tribrombenzol-o-Sulfonsäure gebildet. — Na.Ā + H_2O. Prismen. 100 g wässriger Lösung halten bei 22° 3,55 g wasserfreies Salz (LIMPR.). — K.Ā + H_2O. — Ca.$Ā_2$. — Ba.$Ā_2$ + $1^1/_2H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 11° 0,199 g wasserfreies Salz (LIMPR.). — Pb.$Ā_2$ + H_2O (LIMPR.).

c. m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Eintragen von 2 Mol. Brom in eine wässrige Lösung von m-Anilinsulfonsäure (BERNDSEN, *A.* 177, 84): beim Bromiren von o-Bromanilinsulfonsäure (NH_2 : Br : SO_3H = 1:2:5) (SPIEGELBERG, *A.* 197, 266); bei der Reduktion von Tribromnitrobenzolsulfonsäure (SO_3H : Br_3 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6 : 3) mit Zinn und Salzsäure (REINKE, *A.* 186, 286; vgl. KNUTH, *A.* 186, 301) oder beim Erhitzen der entsprechenden Tribromanilinsulfonsäure mit Wasser im Rohr auf 145° (BÄSSMANN, *A.* 191, 227). Bei der Reduktion der nitrirten (a)-m-Dibrombenzolsulfonsäure (BÄSSMANN, *A.* 191, 238). — Feine Nadeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 4° 0,192 g; bei 7° 0,248 g (LANGFURTH, *A.* 191, 181); bei 11° 0,255 g (BECKURTS); bei 21° 0,264 g (REINKE); bei 22° 0,287 g (KNUTH), 0,304—0,321 g (SP.) Säure. Unlöslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 250° in o-Bromanilinsulfonsäure und dann in m-Anilinsulfonsäure über (SP.). Giebt mit Aethylnitrit m-Dibrombenzol-a-Sulfonsäure. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht a-Tribrombenzolsulfonsäure. Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und rothem Phosphor auf 150° zu o-Bromanilin-m-Sulfonsäure reducirt (LANGFURTH). — NH_4.Ā (REINKE). — K.Ā + H_2O. Blättchen. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 3,9 Thle. wasserfreies Salz (BECKURTS). — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$ (KNUTH). Hält $5H_2O$ (REINKE). — Ba.$Ā_2$ + $6H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 4° 2,709 g (LANGFURTH); bei 6° 2,885 g (BÄSSMANN); bei 10° 3,10 g (BECKURTS); bei 23° 3,5874 g (BÄSSMANN) wasserfreies Salz. — Pb.$Ā_2$. 100 g wässriger Lösung halten bei 22,5° 2,83 g Salz (REINKE).

d. Sulfonsäure des v-m-Dibromanilins $C_6H_5Br_2NSO_3$ + $1^1/_2H_2O$ (oder $2H_2O$) (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 6 : 4). *Bildung.* Beim Eintragen von 4 Atom. Brom in eine wässrige Lösung von p-Anilinsulfonsäure (SCHMITT, *A.* 120, 138) oder von (β-)Anilin-m-Disulfonsäure (ZANDER, *A.* 198, 16). — Grofse Nadeln. Hält $2H_2O$ (Z.). Leicht löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol. Fängt bei 180° an sich zu zersetzen. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr auf 150°, werden Schwefelsäure, Tribromanilin und zwei isomere Dibromaniline gebildet (LIMPRICHT, *B.* 10, 1541). Beim Austausch von NH_2 gegen Brom entsteht v-Tribrombenzolsulfonsäure; beim Austausch von NH_2 gegen H (s-)m-Dibrombenzolsulfonsäure. — K.Ā. Kleine Nadeln (Z.). — Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Nadeln. Hält $3^1/_2H_2O$ (Z.). 100 g wässrige Lösung von 11° halten 0,1577 g wasserfreies Salz (Z.). — Pb.$Ā_2$ + $2H_2O$. Nadeln. — Ag.Ā.

Dibromphosphanilidsulfonsäure $SO_3H.C_6H_2Br_2.NH.PO(OH)_2$. *Bildung.* Behandelt man das Kaliumsalz der Dibromanilinsulfonsäure mit PCl_5, so entsteht das Chlorid $SO_2Cl.C_6H_2Br_2.NH(POCl_2)$ (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 257). Wird dasselbe in Alkohol gegossen, so erhält man das Esterchlorid: $SO_2Cl.C_6H_2Br_2.NH.PO(OC_2H_5)_2$. Dasselbe krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei etwa 170° und löst sich leicht in Aceton, $CHCl_3$, Benzol.

e. Sulfonsäure des p-Dibromanilins $C_6H_5Br_2NSO_3$ + $^1/_2H_2O$(NH_2:Br:Br:SO_3H = 1:2:5:3[?]). *Bildung.* Aus nitrirter p-Dibrombenzolsulfonsäure durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (BORNS, *A.* 187, 362). — Nadeln oder Säulen. Zersetzt sich über 150°, ohne zu schmelzen. 100 wässriger Lösung halten bei 10,5° 0,620 g wasserfreie Säure. — K.Ā. Monokline Tafeln. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Prismen, leicht löslich in Alkohol. — Pb.$Ā_2$ + $5H_2O$ (?).

7. **Dibromanilindisulfonsäuren** $C_6H_5Br_2NS_2O_6$ = $NH_2.C_6HBr_2(SO_3H)_2$. a. p-Dibromanilindisulfonsäure. *Bildung.* Aus nitrirter p-Dibrombenzoldisulfonsäure durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (BORNS, *A.* 187, 367). — Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure, in Gegenwart von HBr, entsteht Dibrombenzoldisulfonsäure. — $K_2.C_6H_3Br_2NS_2O_6$. — Ba.Ā + $6H_2O$. Leicht lösliche, kleine Säulen.

b. Dibromanilin-m-Disulfonsäure $NH_2.C_6HBr_2.(SO_3H)_2$ + $4H_2O$. *Bildung.* Durch Zusatz von 2 Mol. Brom zur wässrigen Lösung von α-Anilin-m-Disulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 182). — Prismen, leicht löslich in Wasser. Beim Ersetzen von NH_2

durch Br entsteht Tribrombenzoldisulfonsäure. — $(NH_4)_2.\bar{A}$. Prismen oder quadratisc Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $K_2.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A} + 8H_2O$. Lange, fei Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$.

8. **Tribromanilinsufonsäuren** $C_6H_4Br_3NSO_3 = NH_2.C_6HBr_3.SO_3H$. a. Sulfonsäur des symmetrischen Tribromanilins $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O(NH_2:Br:Br:Br:SO_3H = 1:2:4:6:3)$. *Bildung.* Aus m-Anilinsulfonsäure und 3 Mol. Brom (BERNDSEN, *A.* 17 86; vrgl. BECKURTS, *A.* 181, 214); beim Bromiren von o-Bromanilinsulfonsäure (NH_2 $Br:SO_3H = 1:2:5$) (SPIEGELBERG, *A.* 197, 275); aus (s-)Tribrombenzolsulfonsäure durc Nitriren und darauf folgende Reduktion mit Zinn und Salzsäure (KNUTH, *A.* 186, 29 LANGFURTH, *A.* 191, 198; BÄSSMANN, *A.* 191, 220). — Feine Nadeln. Geht beim Er hitzen mit Wasser oder Weingeist zum Theil in m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure über ebenso beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 145°. Auf Zusatz von Brom zur siedenden Lösung scheidet sich Bromanil ab. 100 g wässrige Lösung halten bei 9° 14,17 g wasser-freie Säure (BÄSSMANN), 2,39 g (BECKURTS); bei 15° 10,86 g (LANGFURTH); bei 22,5° 3,05 g (REINKE, *A.* 186, 282); bei 22° 13,3° g (BERNDSEN); bei 13° 11,048 g (SPIEGEL-BERG). — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. 100 g Lösung von 14° halten 6,01 g wasserfreies Salz (SP.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 3,9 g wasserfreies Salz (BECKURTS); bei 8° 0,845 g (BÄSSMANN); bei 14° 0,8825 g (SP.). — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 3° 0,331 g wasserfreies Salz (BÄSSMANN); bei 7° 0,387 g (LANGFURTH); bei 12° 0,480 g (BECKURTS); bei 24° 0,7242 g (SP.). — $Pb.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Blättchen. 100 g wässriger Lösung halten bei 14° 0,7283 g wasserfreies Salz (SP.).

b. Sulfonsäure des unsymmetrischen Tribromanilins $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O$ und $+ 1^1/_2H_2O(NH_2:Br:Br:Br:SO_3H = 1:2:3:6:5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen der entsprechenden Tribromnitrobenzolsulfonsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGEL-BERG, *A.* 197, 288). — Krystallisirt in langen Prismen mit $1^1/_2H_2O$; bei längerem Stehen der conc. Lösung über H_2SO_4 bilden sich feine Nadeln mit $1H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 195° entsteht nur wenig freie Schwefelsäure. Geht beim Austausch von NH_2 gegen Br in v-Tetrabrom-benzolsulfonsäure über. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange, schmale, rhombische Säulen. 100 g wässriger Lösung von 1° halten 2,0481 g wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Prismen oder Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Blätter. 100 g Lösung von 1° halten 0,0963 g Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 3,5° halten 0,3963 g wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. 100 g Lösung von 10° halten 0,4587 g wasserfreies Salz.

c. Sulfonsäure des benachbarten Tribromanilins $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O(NH_2$ $Br:Br:Br:SO_3H = 1:2:3:4:6)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von nitrirter v-Tribrom benzolsulfonsäure $(NO_2:Br_3:SO_3H = 1:2:3:4:6)$ mit Zinn und Salzsäure (LEN *A.* 181, 43). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$ Mikroskopische Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser.

9. **Tetrabromanilinsulfonsäuren** $C_6H_3Br_4NSO_3 = NH_2.C_6Br_4.SO_3H$. a. Säure de unsymmetrischen Tetrabrombenzols $C_6H_3Br_4NSO_3 + 2H_2O(NH_2:Br:Br:Br:Br$ $SO_3H = 1:2:3:4:6:5)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Tetrabromnitrobenzolsulfo säure mit Zinn und Salzsäure (BECKURTS, *A.* 181, 223; LANGFURTH, *A.* 191, 204). — Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. 100 g wässriger Lösung halten b 11° 2,2 g wasserfreie Säure (B.). — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 1 1,69 g wasserfreies Salz (B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 0,4 g wasserfreies Salz (B.).

b. Säure des benachbarten Tetrabrombenzols $C_6H_3Br_4NSO_3 + 2H_2O$ $(NH_2:B$ $Br:Br:Br:SO_3H = 1:2:3:4:5:6)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrabromnitr benzolsulfonsäure (mit benachbarten Bromatomen) mit salzsaurer Zinnchlorürlösu (SPIEGELBERG, *A.* 197, 302). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aeth 100 g wässriger Lösung von 11° halten 0,0298 g wasserfreie Säure. Fängt bei 130° sich zu zersetzen. Wird beim Erhitzen mit Wasser schon bei 135° zersetzt.

$K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. 109 g wässriger Lösung von 11° halten 0,1056 g wasserfrei Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 g Lösung von 11,5° halten 0,1071 g wasserfreies Salz. — Ba. $+ H_2O$. Krystallpulver. 100 g Lösung von 11,5° halten 0,0155 g wasserfreies Salz.

10. **Nitranilinsulfonsäuren** $C_6H_6N_2SO_5 = NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_3H$.

a. Sulfonsäure des o-Nitranilins $(NH_2:NO_2:SO_3H = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei Erhitzen von p-Brom-m-Nitrobenzolsulfonsäure $(Br:NO_2:SO_3H = 1:2:4)$ mit alkoh lischem Ammoniak auf 180° (GOSLICH, *A.* 180, 102). Die freie Säure krystallis nicht. Giebt mit Aethylnitrit m-Nitrobenzolsulfonsäure. — $NH_4.\bar{A}$. 100 g wässriger Lösu halten bei 6° 13,44 g Salz. — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 ccm Lösung halten bei 6° 5,29 g wasserfre

Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Blättchen. 100 ccm Lösung von 9° halten 0,5168 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm Lösung halten bei 6° 2,087 g wasserfreies Salz.

Chlorid $NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 59—60°.

Amid $NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_2NH_2$. Hellgelbe, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155—156°.

Durch Erhitzen von o-Nitranilin mit (10 Thln.) rauchender Schwefelsäure haben POST und HARDTUNG (*A.* 205, 96) eine Nitranilinsulfonsäure dargestellt, die augenscheinlich identisch mit der obigen ist. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine dunkelgelbe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Nadeln, löslich in 4—6 Thln. siedenden Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Dunkelgelbe, lange Nadeln.

b. Sulfonsäure des m-Nitranilins. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Nitranilin mit krystallisirter rauchender Schwefelsäure auf 160° (POST, HARDTUNG, *A.* 205, 102). — Grofse gelbbraune Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine dunkelgelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dunkelbraune, lange Spiefse. Löslich in 6—8 Thln. siedenden Wassers.

c. Sulfonsäure des p-Nitranilins ($NH_2 : SO_3H : NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von m-Bromnitrobenzolsulfonsäure ($Br : SO_3H : NO_2 = 1:3:4$) mit alkoholischem Ammoniak auf 160° (THOMAS, *A.* 186, 132). — Leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Rothe, flache Nadeln oder Blätter. 100 g wässriger Lösung halten bei 15° 0,1498 g trocknes Salz.

11. **m-Nitranilindisulfonsäure** $C_6H_6N_2S_2O_8 = NH_2.C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dinitrobenzoldisulfonsäure mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Sehr leicht zerfliefsliche Masse. Die Salze krystallisiren schwer und sind zerfliefslich. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in Nitrobenzoldisulfonsäure über. — $Ba\bar{A} + 2H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

12. **Methylanilinsulfonsäure** $C_7H_9NSO_3 = NH(CH_3).C_6H_4.SO_3H$. 1. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylacetanilid $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O)$ mit Schwefelsäure auf 140—150°, neben Disulfometholsäure $CH_2(SO_3H)_2$ (SMYTH, *B.* 7, 1240). — Die freie Säure ist wasserfrei. Zersetzt sich bei 182°, ohne vorher zu schmelzen. Die Salze sind äufserst leicht löslich. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$.

2. *Bildung.* Beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem Methylanilin auf 210° (MUNDELIUS, *B.* 7, 1350). — Die freie Säure krystallisirt mit $2H_2O$ in Blättchen. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Kleine Säulen. — $Pb\bar{A}_2 + 8H_2O$.

13. **Dimethylanilinsulfonsäure** $C_8H_{11}NSO_3 + H_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure auf 180—190° (SMYTH, *B.* 6, 344; 7, 1237; ARMSTRONG, *B.* 6, 663) oder aus Dimethylanilin und $ClSO_3.C_2H_5$ (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 448). — Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 149—150° (S.); schmilzt erst bei 230° (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 260). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (S). Krystallplatten. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Krystallisirt auch mit $11H_2O$ (LAAR).

Aethylester $(CH_3)_2N.C_6H_4.SO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Natriumalkoholat (LAAR). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 85°. Ziemlich leicht löslich in CS_2, Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Chlorid $(CH_3)_2N.C_6H_4.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (LAAR).

14. **Trimethyl-p-Anilinsulfonsäure** $C_9H_{13}NSO_3 = C_6H_4\langle{N(CH_3)_3 \atop SO_2}\rangle O$. *Bildung.* Man lässt ein Gemisch von p-Anilinsulfonsäure, conc. Kalilauge, Holzgeist und Jodmethyl einige Zeit kalt stehen (GRIESS, *B.* 12, 2116). — Vierseitige Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, fast unlöslich in Alkohol, völlig unlöslich in Aether. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch eine Lösung von Jod in HJ vollständig ausgefällt als Superjodid.

$(C_9H_{13}NSO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 8H_2O$. Gelbrothe Tafeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

15. **Aethylanilinsulfonsäure** $C_8H_{11}NSO_3 = NH(C_2H_5).C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Schwefelsäure bei 190—200° (SMYTH, *B.* 7, 1241). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

16. **Diäthylanilinsulfonsäure** $C_{10}H_{15}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus Diäthylanilin und Schwefelsäure bei 200—210° (SMYTH, *B.* 7, 1243). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

17. **Diphenylaminsulfonsäure** $C_{12}H_{11}NSO_3 = NH(C_6H_5).C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylamindisulfonsäure, beim Erhitzen von Diphenylamin mit concentrirter

Schwefelsäure auf 150—170° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1512). Man neutralisirt das Prod mit Baryt und erhält beim Eindampfen zuerst Warzen des Monosulfonsäuresalzes zuletzt das Baryumsalz der Disulfonsäure. — Blättrig-krystallinisch. Zerfällt mit salzsä haltigem Wasser erst oberhalb 200° in Diphenylamin und Schwefelsäure. — $K.C_{12}H_{9}NS$ Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Wenig löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Wenig löslich kaltem Wasser.

18. **Diphenylamindisulfonsäure** $C_{12}H_{11}NS_2O_6 = NH(C_6H_4SO_3H)_2$. *Bildung.* Si Diphenylaminsulfonsäure. — $Ba.C_{12}H_9NS_2O_6 + 2H_2O$. Blumenkohlartige Masse (B., 5, 2 Sehr leicht löslich in Wasser.

2. Sulfonsäuren der Toluidine und des Benzylamins.

1. **Sulfonsäuren des o-Toluidins.** a. o-Toluidin-m-Sulfonsäure. *Bildu* p-Toluidin-m-Sulfonsäure, in rauchende Salpetersäure eingetragen, erzeugt o-Nitrodia m-Toluolsulfonsäure $C_6H_2(CH_3)NO_2.SO_3.N_2$, welche beim Kochen mit Alkohol, unter Dru in o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure übergeht. Letztere Säure wird dann mit Schwefelammoni reducirt (PECHMANN, *A.* 173, 215).

Mikroskopische Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. I wässrige Lösung giebt beim Erwärmen mit Eisenchlorid eine intensiv rothgelbe Färbung. E wickelt beim Erhitzen mit Aetzkali o-Toluidin. — Das Bleisalz bildet mikroskopische Prism

b. Eine (a-)o-Toluidin-m-Sulfonsäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 5$) entsteht fer beim Erhitzen von o-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—180° (GERVER, *A.* 1 374) oder besser von äthylschwefelsaurem o-Toluidin auf 200° (PAGEL, *A.* 176, 292). — *Da stellung.* Man erhitzt gleiche Moleküle o-Toluidin und Vitriolöl auf 200—300° (NEVIL WINTHER, *B.* 13, 1941).

Krystallisirt mit $1H_2O$ in gelblichen, schief rhombischen Tafeln oder Säulen. V liert über Schwefelsäure das Krystallwasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 6,468 Th 100 Thle. Weingeist (70%) löst bei 17,5° 2,105 Thle. (G.). 1 Thl. Säure löst sich 31,5 Thln. Wasser von 19° (P.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° gl in H_2SO_4 und o-Toluidin. Bei der Elimination der NH_2-Gruppe entsteht m-Toluols fonsäure (P.) — Bromwasser erzeugt zunächst Bromtoluidinsulfonsäure und dann Dibro o-Toluidin (N., W.).

Salze: GERVER. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Hält $4H_2O$ (N., W.). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Hält $1H_2O$ (N., W — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Grofse rhombische Blätter. 1 Thl. trocknes Salz löst sich in 7,9 Th Wasser von 22° (P.). Hält $7H_2O$ (N., W). — $Pb.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?). — $Ag.\bar{A}$.

c. o-Toluidin-p-Sulfonsäure $C_7H_9NSO_3 + H_2O$($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 3 : 4$). *Bi dung.* Bei der Reduktion von o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure mit Schwefelammonium (BE *Z.* 1869, 211; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 21). — *Darstellung:* WECKWARTH, 172, 193. — *Verhalten:* HAYDUCK, *A.* 172, 204; 174, 343.

Lange Nadeln oder vierseitige Prismen. Unlöslich in Alkohol. 100 Thle. Wass von 11° lösen 0,974 Thle. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Giebt be Schmelzen mit Aetzkali Anthranilsäure. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht T chlortoluchinon $C_7H_3Cl_3O_2$. Brom erzeugt nur Dibromtoluidinsulfonsäure. Mit salpetrig Säure und Alkohol wird Aethylkresolsulfonsäure $C_6H_3(CH_3)(OC_2H_5).SO_3H$ gebildet.

$Na.\bar{A} + 4H_2O$ (BEK). — $K.\bar{A} + H_2O$ (B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. Leicht lösli in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (H.).

2. **Sulfonsäuren des m-Toluidins.** a. m-Toluidin-o-Sulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : N$ $= 1 : 2 : 3$). Beim Erhitzen von m-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—17 neben m-Toluidindisulfonsäure (LORENZ, *A.* 172, 185). Beim Umkrystallisiren Wasser bleibt die Disulfonsäure in Lösung. — Rhombische Tafeln oder Blättchen. V kohlt über 275°, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser. Geht durch Aeth nitrit in o-Toluolsulfonsäure über. Giebt mit Bromwasser Tribromtoluidin. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H$ Dünne Tafeln oder lange Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Warzen.

b. m-Toluidin-p-Sulfonsäure $C_7H_8N.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* o-Brom-p-Toluols fonsäure wird nitrirt, die entstandene Nitrosäure reducirt und aus der Bromtoluidin fonsäure durch Natriumamalgam das Brom entfernt (HAYDUCK, *A.* 174, 350). — Mik kopische Nadeln. 1 Thl. der wasserfreien Säure löst sich in 715 Thln. Wasser von — Das Baryumsalz ist amorph. — Das Bleisalz bildet voluminöse Flocken.

c. m-Toluidindisulfonsäure $C_7H_9NS_2O_6 = NH_2.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. *Bildu* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure (LORENZ, s. m-Toluid o-Sulfonsäure). — Die freie Säure zerfällt sehr leicht in Schwefelsäure und Toluidin fonsäure. — $Ba(C_7H_8NS_2O_6)_2 + 12\frac{1}{2}H_2O$ (?). Nadeln. — $Pb.C_7H_7NS_2O_6 + 2H_2O$. Krus Schwer löslich in Wasser.

3. **Sulfonsäuren des p-Toluidins.** a. p-Toluidin-o-Sulfonsäure $C_7H_9NSO_3 + H_2O$ ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1:4:2$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Toluidin-m-Sulfonsäure und p-Toluidindisulfonsäure, beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure (SELL, *A.* 126, 155; MALYSCHEW, *Z.* 1869, 212); bei der Reduktion von p-Nitrotoluol-o-Sulfonsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 172, 230). — *Darstellung* (aus p-Nitrotoluol) und *Verhalten:* JENSSEN, *A.* 172, 233. — Rhomboëder. Verliert nicht das Krystallwasser über Schwefelsäure. Zersetzt sich in sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. 100 g wässriger Lösung halten bei 20° 0,45 g wasserhaltige Säure. Unlöslich in Alkohol. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, beim Erwärmen, unter Spiegelbildung. Bei der Elimination der NH_2-Gruppe entsteht o-Toluolsulfonsäure (ASCHER, *A.* 161, 8; JENSSEN). Giebt mit Brom Bromtoluolsulfonsäure.

Salze: MALYSCHEW. — K.Ā. Blättchen oder Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

b. p-Toluidin-m-Sulfonsäure $C_7H_9NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1:4:3$). *Bildung.* Entsteht, neben der o-Säure, beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure. Erhitzt man 20—30 g p-Toluidin mit dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure in einer Schale auf 180°, bis der Geruch nach SO_2 bemerkbar wird, so bildet sich wesentlich p-Toluidin-m-Sulfonsäure. Lässt man die Wirkung langere Zeit andauern, so erhält man weniger m-Sulfonsäure und dafür mehr p-Toluidin-o-Sulfonsäure und p-Toluidindisulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 195; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1947). — *Darstellung.* Um aus dem Gemisch der Sulfonsäuren die m-Sulfonsäure abzuscheiden, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Baryt, fällt aus der Lösung den gelösten Baryt genau aus und verdampft. Erst krystallisirt die m-Sulfonsäure in Nadeln und dann die o-Sulfonsäure in Rhomboëdern. Die letzten, zum Syrup eingedampften Mutterlaugen erstarren zu einem aus Warzen bestehenden Brei der Toluidindisulfonsäure (PECHMANN). — Zur Trennung der m-Säure von der o-Säure kann auch Alkohol angewendet werden, der nur die m-Säure löst (BUFF, *B.* 3, 796). Ferner ist das Bleisalz der o-Säure sehr leicht löslich in Wasser, jenes der m-Säure ziemlich schwer. — Schwefelgelbe Nadeln. Löslich in 10 Thln. kaltem Wasser. Liefert beim Schmelzen mit Aetzkali p-Oxybenzoësäure. Aethylnitrit erzeugt m-Toluolsulfonsäure. Mit Brom entstehen Bromtoluidinsulfonsäure, Dibromtoluidin und Tribromtoluidin. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in p-Toluidin und H_2SO_4. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (M.). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Sechsseitige Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol (P.). Hält nach MALYSCHEW $1\frac{3}{5}H_2O$ (?). — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Lange Nadeln (P.). — Āg.A. Blättchen, wenig löslich in heifsem Wasser.

c. p-Toluidindisulfonsäure $NH_2.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2 + H_2O$ ($CH_3 : SO_3H : SO_3H : NH_2 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (PECHMANN, s. p-Toluidin-m-Sulfonsäure). — Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba.C_7H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Das Bleisalz ist noch löslicher als das Baryumsalz.

4. **Toluidinmonosulfonsäuren unbekannter Constitution.** a. Säure aus p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Rauchende Salpetersäure verwandelt die p-Toluidin-o-Sulfonsäure in eine Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)SO_3N_2$, die beim Kochen mit absolutem Alkohol unter Druck in Nitrotoluolsulfonsäure übergeht. Letztere Säure wird dann mit Schwefelammonium reducirt (PAGEL, *A.* 176, 305). — Nadeln. 1 Thl. Säure löst sich in 293 Thln. Wasser von 22°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische, sehr leicht lösliche Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Krusten.

b. Säure aus Toluol $NH_2.C_7H_6.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Toluol wird durch rauchende Schwefelsäure in Sulfonsäuren übergeführt, Letztere nitrirt und die rohe Nitrotoluolsulfonsäure mit $(NH_4)_2S$ reducirt. Erst krystallisirt p-Toluidinsulfonsäure und dann die neue Säure (HAYDUCK, *A.* 177, 57). — Mikroskopische Krystalle. Verliert nicht das Krystallwasser über Schwefelsäure. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt nicht aus wässriger Lösung, wird aber daraus durch absol. Alkohol in Blättchen gefällt. — Das Bleisalz zersetzt sich beim Abdampfen.

5. **Bromtoluidinsulfonsäuren** $C_7H_8BrNSO_3 = NH_2.C_6H_2Br(CH_3).SO_3H$. a. Säure aus (a-)o-Toluidin-m-Sulfonsäure ($CH_3 : NH_2 : Br : SO_3H = 1:2:3:5$). *Darstellung.* Durch Versetzen von (a)-o-Toluidin-m-Sulfonsäure mit Bromwasser (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1942). — Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Die Salze krystallisiren gut. Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure auf 160° Bromtoluidin (Schmelzp.: 56°), Dibromtoluidin (Schmelzp.: 46°) und ein flüssiges Bromtoluidin.

b. Säure aus o-Toluidinsulfonsäure. o-Toluidin wird durch Erhitzen mit rauchen-

der Schwefelsäure in o-Toluidinsulfonsäure übergeführt, daraus, durch Austausch von NH gegen Br, o-Bromtoluolsulfonsäure bereitet, diese nitrirt und dann reducirt (PAGEL *A.* 176, 300). — Dünne mikroskopische Prismen. 1 Thl. Säure löst in 529 Thln. Wasser bei 20°. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Dicke Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser.

c. Säure aus p-Brom-o-Toluolsulfonsäure durch Nitrirung und darauf folgende Reduktion (SCHÄFER, *A.* 174, 360). — Kleine Prismen. 1 Thl. löst sich in 31 Thln. kalten Wassers. Leichter löslich in Weingeist. Giebt mit Brom Tribromtoluidin (Schmelzp.: 72°). — Na.$\bar{A}$ + $2H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Leicht lösliche, mikroskopische Nadeln.

d. Säure aus o-Brom-m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* o-Brom-m-Toluolsulfonsäure wird nitrirt und dann durch Schwefelammonium reducirt (SCHÄFER, *A.* 174, 360). — Lange rhombische Blätter. 1 Thl. Säure löst sich in 188 Thln. Wasser von 21° und in 32 Thln. Alkohol (von 94%) bei 22°). Giebt mit Brom Tribromtoluidin (Schmelzp.: 82°). Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist. — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O. Leicht lösliche, längliche Tafeln.

e. Säure aus p-Brom-m-Toluolsulfonsäure durch Nitrirung und darauf folgende Reduktion (SCHÄFER). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Warzen.

f. Brom-p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung von p-Toluidin-o-Sulfonsäure (JENSSEN, *A.* 172, 234). — Feine Nadeln. Sehr schwer löslich, selbst in siedendem Wasser. — K.$\bar{A}$ + H_2O. — Ba.$\bar{A}_2$ + $7H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Das Bleisalz bildet leicht lösliche Blättchen.

g. o-Brom-p-Toluidin-m-Sulfonsäure $C_7H_7BrN.SO_3H + {}^2/_3H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wässrige Lösung von p-Toluidin-m-Sulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 210). — Gelbliche, warzenförmig gruppirte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Das Krystallwasser entweicht erst bei 130°. Giebt bei der Destillation mit Kali Bromtoluidin. Beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht o-Brom-m-Toluolsulfonsäure. — K.$\bar{A}$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Kleine rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.$\bar{A}$.

6. **Dibromtoluidinsulfonsäuren** $C_7H_7Br_2NSO_3 = NH_2.C_6HBr_2(CH_3).SO_3H$. a. Säure aus o-Toluidin $C_7H_6Br_2NSO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung von o-Toluidin-m-Sulfonsäure (aus o-Toluidin und $H_2S_2O_7$), neben Tribromtoluidin (GERVER, *A.* 169, 380). — Lange Nadeln (aus Weingeist). In heißem Wasser und heißem Alkohol leicht löslich. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Giebt bei der Destillation mit Kali Tribromtoluidin (Schmelzp.: 112°). Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$, Lange Nadeln. — Pb.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Nadeln oder Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser.

b. Säure aus o-Toluidin-p-Sulfonsäure durch Behandeln mit Brom (HAYDUCK, *A.* 172, 211). — Krystallisirt aus Wasser in langen, haarfeinen Nadeln mit $1H_2O$. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$ + $9H_2O$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser.

7. **Sulfonsäuren des Benzylamins.** a. **Benzylaminsulfonsäure** $C_7H_9NSO_4$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylamin mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* 144, 320). — Das Calciumsalz $Ca(C_7H_8NSO_4)_2$ bildet in Wasser leicht lösliche, kleine Warzen.

b. **Dibenzylaminsulfonsäure** $C_{14}H_{15}NS_2O_6$. *Bildung.* Aus Dibenzylamin und rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* 144, 317). — Dickflüssige, nicht krystallisirende Masse. — Das Baryumsalz $(C_{14}H_{14}NS_2O_6)_2Ba$ bildet leicht lösliche Warzen.

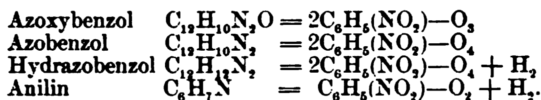
c. **Tribenzylaminsulfonsäure** $C_{21}H_{21}NSO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Tribenzylamin entsteht wahrscheinlich zunächst ein Körper $C_{21}H_{21}NSO_3 = N(C_7H_7)_3 + SO_3$. Durch Wasser wird diese Verbindung gespalten: $C_{21}H_{21}NSO_3 + H_2O = C_{14}H_{15}NS_2O_6 + C_7H_8SO_4$ (LIMPRICHT, *A.* 144, 311).

3. **Xylidinsulfonsäure** $NH_2.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (rohem) Xylidin mit Schwefelsäure (DEUMELANDT, *Z.* 1866, 22). — Nadeln, wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_{10}NSO_3)_2$. In Wasser leicht lösliche Warzen.

4. **Amidomesitylensulfonsäure** $C_9H_{13}NSO_3 + H_2O = (NH_2).C_6H(CH_3)_3.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitromesitylensulfonsäure mit Schwefelammonium (H. ROSE, *A.* 164, 70). — Feine Nadeln oder Prismen. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. Ziemlich löslich in heißem Alkohol. — $Mg(C_9H_{12}NSO_3)_2 + 3H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$. Warzen; in Wasser leicht löslich. — Zn.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. In Wasser leicht lösliche Blättchen. — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O. — Ag.$\bar{A}$.

Azoverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Das Anilin und seine Homologen sind nur das Endprodukt der Reduktion der Nitroderivate $C_nH_{2n-7}.NO_2$. Unterwirft man letztere Körper einer gemäfsigten Reduktion, so wird der Sauerstoff der Nitrogruppe nur allmählich entzogen, und auch die Anlagerung von Wasserstoff erfolgt nur stufenweise. Es entstehen die Zwischenprodukte: Azoxy-, Azo- und Hydrazoderivate. So liefert das Nitrobenzol durch allmählich fortschreitende Reduktion:



Azoxybenzol $C_{12}H_{10}N_2O = 2C_6H_5(NO_2)-O_3$
Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2 = 2C_6H_5(NO_2)-O_4$
Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2 = 2C_6H_5(NO_2)-O_4 + H_2$
Anilin $C_6H_7N = C_6H_5(NO_2)-O_2 + H_2$.

Nomenklatur der Azoverbindungen: HEUMANN, *B.* 13, 2023.

XIV. Azoxyderivate $C_nH_{2n-14}N_2O = \begin{matrix} C_nH_{2n-7}.N \\ C_nH_{2n-7}.N \end{matrix} \!\!>\! O$.

Die Azoxyderivate entstehen durch Behandeln der Nitroderivate $C_nH_{2n-7}.NO_2$ mit alkoholischer Kalilösung oder mit Natriumamalgam. Durch Reduktionsmittel werden sie schliefslich in die Basen $C_nH_{2n-7}.NH_2$ übergeführt. Sie sind gelb oder roth gefärbt, indifferent, nicht flüchtig. Von Chlor oder Brom werden sie, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen, nur mit conc. Salpetersäure entstehen Nitroderivate. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Chlornitro-, Bromnitrokohlenwasserstoffe u. s. w. entstehen gechlorte, gebromte u. s. w. Azoxyderivate.

1. **Azoxybenzol** $C_{12}H_{10}N_2O = (C_6H_5)_2N_2O$. *Bildung.* Aus Nitrobenzol und alkoholischem Kali (ZININ, *J. pr.* 36, 93); aus Nitrobenzol und Natriumamalgam (ALEXEJEW, *Bl.* 1, 324). Aus Azobenzol mit Essigsäure und CrO_3 bei 150—250° (PETRIEW, *B.* 6, 557). Beim Behandeln von Anilin mit alkoholischer Chamäleonlösung, neben Azobenzol (GLASER, *Z.* 1866, 308). — *Darstellung.* 1 Thl. Natron wird mit 5—6 Thln. Alkohol übergossen, die Lösung zum Kochen erhitzt und allmählich 2 Thle. Nitrobenzol eingetragen. Man destillirt den meisten Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Salzsäure und nicht zu wenig Chlorwasser und schüttelt mit Benzol aus. Das Benzol wird abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt (RASENACK, *B.* 5, 364). Ebenso verfahren SCHMIDT u. SCHULTZ (*A.* 207, 328) nur verwenden sie 1 Thl. $C_6H_5.NO_2$, 1 Thl. KOH und 9 Thle. Alkohol.

Lange, gelbe rhombische (BODEWIG, *J.* 1879, 465) Nadeln. Schmelzp.: 36°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Anilin und Azobenzol. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, in Hydrazobenzol über (ALEXEJEW). Mit Zinnchlorür entsteht, in alkoholischer Lösung, fast nur Anilin (SCHMIDT, SCHULTZ). Schweflige Säure erzeugt, in einer alkoholischen Lösung von Azoxybenzol, einen Niederschlag von schwefelsaurem Benzidin $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$ (ZININ). — PCl_5 bildet Azobenzid (WERIGO, *A.* 165, 202). PBr_5 wirkt auf eine ätherische Lösung von Azoxybenzol unter Bildung gelber Krystalle $C_{12}H_{11}Br_3N_2$, welche an Silberlösung alles Brom abgeben und dabei in Azobenzol übergehen (WERIGO). — Beim Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure auf 250° entsteht Dibromanilin; Jodwasserstoff erzeugt Benzidin (WERIGO, *A.* 165, 202). Wandelt sich beim Erwärmen mit Vitriolöl in das isomere Oxyazobenzol $C_6H_5N_2.C_6H_4(OH)$ um.

Dichlorazoxybenzol $C_{12}H_8Cl_2N_2O = (C_6H_4Cl)_2N_2O$. 1. m-Dichlorazoxybenzol. *Bildung.* Beim Kochen von 5 Thln. m-Chlornitrobenzol mit 4 Thln. KHO und 25 Thln. Alkohol (85%) (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1623). — Hell ockerfarbene, platte, lange Nadeln. Schmelzp.: 97°. 1 Thl. löst sich in 350 Thln. Alkohol (von 85 Gew.-Prc.) bei 18°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in Aether.

2. p-Dichlorazoxybenzol. *Bildung.* Aus p-Chlornitrobenzol und Natriumamalgam (ALEXEJEW, *Z.* 1866, 269) oder alkoholischer Kalilauge (HEUMANN, *B.* 5, 911); aus p-$C_6H_4Cl.NO_2$ (in ätherischer Lösung) und Natrium (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 916). — *Darstellung.* 5 Thle. p-$C_6H_4Cl.NO_2$, 2 Thle. Aetzkali und 25 Thle. Alkohol (85%) werden am Kühler gekocht. Man reinigt das Produkt durch Kochen der Lösung in Eisessig mit einigen Tropfen Salpetersäure (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1626). — Blassgelbe Krystallnadeln. Schmelzp.:

155°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. — Giebt beim Erhitzen m conc. Schwefelsäure p-Dichlorazobenzol.

Tetrachlorazoxybenzol $C_{12}H_6Cl_4N_2O = (C_6H_3Cl_2)_2N_2O$. 1. Symmetrisches (N Cl : Cl — N : Cl : Cl = 1 : 3 : 5 — 1[1] : 3[1] : 5[1]). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dichlo (s-)m-Nitrobenzol mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 19 84). — Krystalle. Schmelzp.: 171—172°.

2. (N:Cl:Cl — N:Cl:Cl = 1 : 2 : 5 — 1[1] : 2[1] : 5[1]). *Bildung.* Aus p-Dichlornitrobenzo (Schmelzp.: 54,5°) und alkoholischem Kali (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1600). — Sehr kleine hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 141,5° (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1627).

Dibromazoxybenzol $C_{12}H_8Br_2N_2O$. 1. m-Derivat. *Darstellung.* Durch Koche von 13 Thln. m-Bromnitrobenzol mit 8 Thln. Aetzkali und 50 Thln. Alkohol (90%) (GABRIEL *B.* 9, 1405). — Hellgelbe breite Prismen. Schmelzp.: 111—111,5°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Bromnitrobenzol und Natriumamalgam (WERIGO *A.* 165, 198) oder mit alkoholischer Kalilauge (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 919). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 172° (H., G.); 175° (W.). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

Dijodazoxybenzol $C_{12}H_8J_2N_2O$. 1. m-Derivat. *Darstellung.* Aus 10 Thln. m-Jodnitrobenzol, 8 Thln. Aetzkali und 50 Thln. Alkohol (GABRIEL, *B.* 9, 1408). — Platte, gelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

2. p-Derivat. *Darstellung.* Aus 10 Thln. p-Jodnitrobenzol, 16 Thln. KHO und 100 Thln. Alkohol (GABRIEL). — Hellgelbe Platten oder Schuppen. Schmelzp.: 199—199,5°. Wenig löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Nitroazoxybenzol $C_{12}H_9(NO_2)N_2O$. Beim Behandeln von Azoxybenzol mit conc. Salpetersäure entstehen zwei Nitroazoxybenzole (ZININ, *A.* 114, 218).

1. o-Nitroazoxybenzol (Isonitroazoxybenzol). *Darstellung.* Siehe p-Nitroazoxybenzol. — Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 49°. In Aether und Benzol sehr leicht löslich, weniger in Alkohol.

2. p-Nitroazoxybenzol. *Darstellung.* 1 Thl. (höchstens 30 g auf einmal) Azoxybenzol wird in 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) gelöst. Eine etwa eintretende zu stürmische Reaktion ist durch Abkühlen zu mäfsigen. Das Ausgeschiedene wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann 3- oder 4 mal mit je 4 Thln. Alkohol (auf je 1 Thl. Azoxybenzol) ausgekocht. Das meiste p-Nitroazoxybenzol bleibt ungelöst, das meiste o-Nitroazoxybenzol ist im Alkohol gelöst enthalten. Auf 1 Thl. der o-Verbindung erhält man 3 Thle. der p-Verbindung (ZININ). — Hellgelbe, haarförmige Krystalle. Schmelzp.: 153°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Amidoazoxybenzol, Amidoazobenzol und schliefslich zu Anilin und p-Phenylendiamin reducirt.

Trinitroazoxybenzol $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von 20 g Azoxybenzol in einem Gemische von 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 100 g conc Schwefelsäure (SCHMIDT, *Z.* 1869, 421); bei anhaltendem Kochen von Azobenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Gelbes, undeutlich krystallinische Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Schmelzp.: 152° Verpufft bei stärkerem Erhitzen ziemlich heftig.

Erhitzt man Trinitroazoxybenzol mit conc. Salpetersäure und CrO_3 im Rohr a 180—200°, so entsteht **Trinitrodioxyazobenzol** $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O_2$. Dasselbe bild undeutliche Körner oder feine Nadeln. Schmelzp.: 102°. Erhitzt man es weiter m Salpetersäure und CrO_3, so entsteht **Trinitrotrioxyazobenzol** $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O_3$, d sich aus Aether oder $CHCl_3$ (worin es leicht löslich ist) ölig ausscheidet und allmähli zu gelben Krystallen erstarrt. Schmelzp.: 52° (PETRIEW, *B.* 6, 558).

p-**Dichlornitroazoxybenzol** $C_{12}H_7Cl_2(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen v p-Dichlorazoxybenzol in erwärmter, rauchender Salpetersäure (HEUMANN, *B.* 5, 912) od von p-Dichlorazobenzol in kalter Salpetersäure (CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1185). — He gelbe, filzähnliche Flocken. Schmelzp.: 134°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkoh Liefert beim Behandeln mit kaltem, alkoholischem Schwefelammonium Dichlornitr azobenzol.

p-**Amidoazoxybenzol** $C_{12}H_9(NH_2)N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Amidoazobenz wenn eine siedende Lösung von 1 Thl. p-Nitroazoxybenzol in 10 Thln. starkem Alkoh allmählich mit alkoholischem Schwefelammonium versetzt wird (SCHMIDT, *Z.* 1869, 41 Die vom Schwefel abgegossene Flüssigkeit wird abdestillirt und der Rückstand n Wasser versetzt. Die abgeschiedenen Basen werden mit schwachem Weingeist und üb

chüssiger Salzsäure übergossen und aufgekocht, wobei schwerlösliches, salzsaures Amidoazobenzol zurück bleibt, das salzsaure Amidoazoxybenzol aber in Lösung geht. Um letzteres Salz von einem kleinen Rückstand an Amidoazobenzol zu befreien, löst man es in möglichst wenig heifsem Wasser, säuert mit Salzsäure an und schüttelt die Lösung mit Zinn. — Blassgelbe, rhombische Tafeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 138,5°. Entwickelt beim Destilliren Anilin und Azobenzol. Von Zinn und Salzsäure wird es in Anilin und p-Phenylendiamin übergeführt. — 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 4,27 Thle. und bei 24° 5,97 Thle. Amidoazoxybenzol (SCHMIDT, *A.* 122, 174). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether. Die Salze sind meist schwer löslich und werden durch Wasser, unter Abscheidung der freien Base, zersetzt. — $C_{12}H_{11}N_3O.HCl$. Silberglänzende Blättchen.

Tetramethyldiamidoazoxybenzol $C_{16}H_{20}N_4O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2N_2O$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Nitrosodimethylanilin mit alkoholischem Kali (SCHRAUBE, *B.* 8, 619). — Braune, stark glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leichter in heifsem Alkohol und Benzol. Alkoholisches Schwefelammonium ist ohne Wirkung. Wird von Zinn- und Salzsäure zu Dimethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ reducirt. Verbindet sich mit Säuren, die Salze werden aber von Wasser völlig in Base und Säure gespalten. — $C_{16}H_{20}N_4O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$.

Azoazoxybenzol $C_{12}H_9N_3O$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitroazoxybenzol mit alkoholischem Schwefelammonium (ZININ, *A.* 114, 222). $C_{12}H_9(NO_2)N_2O + 2H_2S = C_{12}H_9N_3O + 2H_2O + S_2$. — Gelbliche, lange, feine Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser; in heifsem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Leicht löslich in Aether. Schmelzp.: 85°. In Säuren leichter löslich als in Wasser. Indifferent. Seine Constitution wird wahrscheinlich durch die verdoppelte Formel versinnlicht $O\diagup\begin{smallmatrix}N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N\\ \diagdown N.C_6H_5 \qquad C_6H_5\,N\end{smallmatrix}\diagdown O$ (ALEXEJEW).

m-Azoxybenzoldisulfonsäure $(SO_3H.C_6H_4)_2N_2O$. *Darstellung.* Man kocht m-Nitrobenzolsulfonsäure mit alkoholischer Kalilauge unter Druck (BRUNNEMANN, *A.* 202, 340). — Gelbe mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von trocknem Brom, wässriger salpetriger Säure und SO_2 nicht verändert. Natriumamalgam oder $(NH_4)_2S$ reduciren zu Azobenzoldisulfonsäure und Zinnchlorür zu Hydrazobenzoldisulfonsäure. — $(NH_4)_2.C_{12}H_8N_2S_2O_7 + 2H_2O$. Schiefrhombische, bräunliche Prismen. — $K_2.\bar{A} + 4H_2O$. Gelbe oder orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Gelbrothe, rhombische Prismen. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 21° 0,842 g wasserfreies Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 20° 2,5188 g wasserfreies Salz. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{12}H_8N_2O(SO_2.Cl)_2$. Gelbrothe, schiefrhombische Säulen (aus Toluol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Benzol und Aether.

Amid $C_{12}H_8N_2O(SO_2.NH_2)_2$. Gelbe, monokline Prismen. Schmelzp.: 273°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol.

2. **Azoxytoluol** $C_{14}H_{14}N_2O = (CH_3.C_6H_4)_2N_2O$. 1. o-Azoxytoluol. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Unterchlorigsäuregas auf eine ätherische Lösung von o-Hydrazotoluol (PETRIEW, *B.* 6, 557).

Dichlor-o-Azoxytoluol $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Chlornitrotoluol (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 919). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 128°.

2. p-Azoxytoluol. *Darstellung.* Man trägt allmählich 22 Thle. Natriumamalgam (mit 4% Na) in die Lösung von 1 Thl. p-Nitrotoluol in 6 Thln. Alkohol ein (MELMS, *B.* 3, 551). Es entstehen Azoxytoluol und Azotoluol, die man durch Alkohol trennt. Azoxytoluol ist in Alkohol viel leichter löslich als Azotoluol. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 70°. Nach PETRIEW, *Z.* 1870, 30) bildet das p-Azoxytoluol rothe Blättchen und schmilzt bei 59°. — Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam oder Schwefelammonium in Hydrazotoluol übergeführt. Zerfällt bei der Destillation in Azotoluol und Toluidin.

Bromazoxytoluol $C_{14}H_{13}BrN_2O$. *Bildung.* Aus Azoxytoluol und Brom (MELMS). — Kleine, hellgelbe Tafeln. Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibromazoxytoluol $C_{14}H_{12}Br_2N_2O$. *Bildung.* Aus Azoxytoluol und Brom (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Nadeln. Schmelzp.: 138°. In Alkohol schwierig löslich.

Nitroazoxytoluol $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben **Dinitroazoxytoluol,**

beim Erwärmen von Azoxytoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (PETRIEW, *B.* 557). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 84°.

Dinitroazoxytoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2O$. *Bildung.* Siehe Nitroazoxytoluol (PETRIEW — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Alkohol (Unterschied von Nitroazoxytolu

Trinitroazoxytoluol $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2O$. *Bildung.* Aus Azotoluol (PETRIEW, 1869, 264) oder Azoxytoluol (*B.* 6, 557) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54). — Gel Krystalle. Schmelzp.: 201°. Fast unlöslich in Alkohol; löslich in Salpetersäure u Benzol.

Diamido-p-Azoxytoluol $(CH_3.C_6H_3.NH_2)_2N_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen ei Lösung von o-Nitro-p-Toluidin in absolutem Alkohol mit Natriumamalgam (BUCKNE *B.* 11, 1452). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 148°. Sehr schwer löslich in kalte Wasser, leichter in heißem und in Alkohol. Zweisäurige Base. Geht durch mehr Natriu amalgam in Diamidoazotoluol und Diamidohydrazotoluol über.

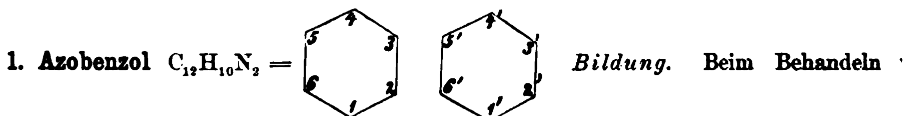
$C_{14}H_{16}N_4O.2HCl$. Gelbbraun, schwer löslich in Wasser. — $C_{14}H_{16}N_4O.2HCl.PtCl_4$.

XV. Azoderivate $C_nH_{2n-14}N_2 = \begin{matrix} C_nH_{2n-7}N \\ \| \\ C_nH_{2n-7}N \end{matrix}$.

Die Azoderivate entstehen bei der Reduktion der Nitroderivate $C_nH_{2n-7}.NO_2$ m alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumamalgam; ferner bei der Oxydation des Anili und seiner Homologen mit Chlorkalk, CrO_3, alkalischer Chamäleonlösung, mit Bleiox SCHIHUZKY, *B.* 7, 1454) oder mit Wasserstoffsuperoxyd (LEEDS, *B.* 14, 1383) und bei der Ox dation der Hydrazoderivate (s. d.). Die Azoderivate sind gelbe oder rothe, krystallisirba indifferente Körper, unlöslich in Wasser und zum Theil ohne Zersetzung destillirb (Unterschied von den Azoxyverbindungen). Oxydationsmittel (CrO_3,NHO_3) führen sie Azoxyderivate über, Reduktionsmittel (Schwefelammonium) erzeugen Hydrazoderivat Vermöge ihrer indifferenten Natur liefern die Azoderivate mit Chlor und Brom Su stitutionsprodukte und verbinden sich mit Schwefelsäure zu Sulfonsäuren.

Sehr eigenthümlich ist die Entstehungsweise von Monoamidoderivaten durch Ve setzen von Diazoamidoderivaten mit Salzen von Basen. So entsteht aus p-Diazoamidotolu und salzsaurem Anilin salzsaures Amidobenzolazotoluol. $CH_3.C_6H_4.N:N.NH(C_6H_4.CH_3)\cdot C_6H_5.NH_2.HCl = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4(NH_2) + CH_3.C_6H_4.NH_2.HCl$. Aus Diazoamidobenz und salzsaurem Anilin entsteht natürlich salzsaures Amidoazobenzol. Daraus erklärt sic warum bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Anil u. s. w. direkt Amidoazoderivate gebildet werden können. Die salpetrige Säure erzeu nämlich zunächst ein Azoamidoderivat, und dieses tritt, im Momente des Freiwerdens, m noch unverändertem Anilin in Wechselwirkung. Die entstehenden Amidoazokörper schein ausschließlich der p-Reihe anzugehören. Daher entstehen beim Einleiten von salpetrig Säure in Anilin o- und m-Toluidin Amidoazokörper, nicht aber beim Einleiten v HNO_2 in p-Toluidin (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 475). Die p-Stelle ist im p-Toluid schon besetzt, und daher setzt sich dieser Körper nicht mit Diazoamidokörpern um. Au p-Diazoamidotoluol bildet mit Anilin, o- und m-Toluidin, leicht Amidoazoderivate, nic aber mit p-Toluidin (NIETZKI, *B.* 10, 664).

Diamidoderivate der Azokörper entstehen leicht durch Zusammenbringen v Diazosalzen mit zweisäurigen Basen. $C_6H_5N_2.NO_3 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_5N:N.C_6H_3(NH HNO_3$. Die Reaktion erfolgt aber in diesem Falle nur, wenn das angewandte Diamins eine m-Verbindung ist. Die entstandenen Salze (Chrysoïdine) zeichnen sich durch intensives Färbevermögen aus. Die Chrysoïdinbildung kann daher als eine empfindli Reaktion auf m-Diamidoderivate dienen.

1. Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$ = 

Bildung. Beim Behandeln

Nitrobenzol mit alkoholischem Kali (MITSCHERLICH, *A.* 12, 311) oder mit Natriumamalg (WERIGO, *A.* 135, 176; ALEXEJEW, *Bl.* 1, 324). Die Angabe NOBLE'S, (*A.* 98, 253), dass bei Reduktion von Nitrobenzol mit Essigsäure und überschüssigem Eisen Azobenzol entstehen s fand ALEXEJEW nicht bestätigt. Bei überschüssigem Eisen zerfällt vielmehr das gebild Anilin (resp. Nitrobenzol) in Ammoniak und Benzol (SCH.-KESTNER, *J.* 1862, 414). Dal gegen wirkt Zinkstaub auf eine alkoholische Lösung von Nitrobenzol, bei Gegenwart

enig Kali oder Natron, wie Natriumamalgam ein. Es entsteht Azobenzol und dann Hydrazobenzol (ALEXEJEW, *Z.* 1868, 497). Auch bei der Destillation von Nitrobenzol mit Kalihydrat entsteht Azobenzol, neben NH_3 und Anilin (MERZ, CORAY, *B.* 4, 981). Azobenzol entsteht ferner bei der Oxydation von Anilinsalzen mit Chamäleonlösung (GLASER, *A.* 142, 364). Verwendet man eine alkalische Chamäleonlösung, so treten gleichzeitig NH_3 und Oxalsäure auf (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 10, 1936; 11, 1202). Beim Ueberleiten von Anilindämpfen über Bleioxyd, das zum Dunkelrothglühen erhitzt ist, entsteht Azobenzol (SCHICHUZKY, Ж 6, 245). Ebenso bei der Oxydation von Anilin mit Chlorkalk (SCHMITT) und beim Erwärmen von Nitrosobenzol mit Anilinacetat (BAEYER, *B.* 7, 1638). $C_6H_5(NO) + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5)_2N_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Zu einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzol giebt man etwas Natronlauge und dann Zinkstaub. Da hierbei auch Hydrazobenzol entsteht, so leitet man in die alkoholische Lösung des Gemisches salpetrige Dämpfe (ALEXEJEW, Dissertation KIJEW, (1867), 30). — 1 Vol. Anilin (100 ccm) wird in 2 Vol. $CHCl_3$ gelöst und ziemlich rasch Chlorkalk (entsprechend 2 At. wirksamen Chlors auf 1 Mol. Anilin), der mit 2 Vol. Chloroform angerührt ist, eingetragen. Das $CHCl_3$ wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gekocht, so lange noch Azobenzol überdestillirt (SCHMITT, *J. pr.* (2) 18, 196). — Das Azobenzol krystallisirt man aus Ligroïn um (ALEXEJEW, *Z.* 1867, 33). — Man destillirt 1 Thl. Azoxybenzol mit 3 Thln. Eisenfeile (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 329).

Orangerothe, monokline Blättchen (MARIGNAC, *J.* 1855, 642). Spec. Gew. = 1,203 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Dampfdichte = 6,5 (Theorie = 6,3) (HOFMANN, *A.* 115, 362). Schmelzp.: 68° (GRIESS, *B.* 9, 134). Siedep.: 293° (MITSCHERLICH). 100 ccm einer Lösung, in Alkohol (spec. Gew. = 0,82) halten bei 20° 4,34 g. In Ligroïn dreimal leichter löslich (ALEXEJEW). Azobenzoldampf, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Diphenyl, Chrysen, Anthracen, Stickstoff, CNH und NH_3 (CLAUS, *B.* 8, 37). — In essigsaurer Lösung, mit CrO_3 auf 200° erhitzt, entsteht Azoxybenzol (PETRIEW). Concentrirte Salpetersäure erzeugt Nitro-, Dinitroazobenzol und schliefslich Trinitroazoxybenzol. Von Schwefelammonium oder Zinkstaub wird es zu Hydrazobenzol reducirt. Alkoholische schweflige Säure erzeugt Benzidin; ebenso wirkt conc. Salzsäure bei 100—115° (ZININ) und noch leichter HBr oder HJ (WERIGO). Bei 130° entstehen (mit Salzsäure) Benzidin, Anilin, p-Chloranilin u. a. Produkte (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 314). Wird, in alkoholischer Lösung, von Zinnchlorür zu Benzidin und δ-Diamidodiphenyl reducirt (SCHMIDT, SCHULTZ, *B.* 12, 483). — Zinkäthyl wirkt lebhaft ein, wahrscheinlich unter Bildung eines Körpers $NH(C_6H_5)(ZnC_2H_5)$; derselbe wird durch Wasser in Anilin, Aether und ZnO zerlegt (FRANKLAND, LOUIS Soc. 37, 560). I. $(C_6H_5N)_2 + 2Zn(C_2H_5)_2 = 2NH(C_6H_5)(ZnC_2H_5) + C_2H_4 + C_2H_6$; — II. $NH(C_6H_5)(ZnC_2H_5) + H_2O = NH_2(C_6H_5) + ZnO + C_2H_6$. — Azobenzol löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Erhitzt man Azobenzol mit krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 150°, so entsteht eine Disulfonsäure, bei 210° aber eine krystallisirte Sulfinsäure (?) (JANOVSKY, *M.* 2, 223).

Additionsprodukte. **Benzolazobenzol** $C_6H_6.C_{12}H_{10}N_2$. *Bildung.* Bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung von Azobenzol in Benzol (SCHMIDT, *B.* 5, 1106). — Rothe, schiefrhombische Prismen. Verliert an der Luft das Benzol. Schmilzt, im zugeschmolzenen Röhrchen, bei 38°. Beim Erhitzen mit überschüssigem Chlorjod auf 300° entsteht Perchlorbenzol, und ebenso erhält man mit Brom schliefslich Perbrombenzol (RUOFF, GESSNER). — Azobenzol verbindet sich nicht mit Toluol.

$2C_{12}H_{10}N_2.3HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von Azobenzol in CS_2 (WERIGO, *A.* 165, 207). — Gelb, krystallinisch. Verliert rasch die Salzsäure. — $2C_{12}H_{10}N_2.3HBr$. *Darstellung.* Wie die salzsaure Verbindung (WERIGO). — Carminrothe, krystallinische Masse. Verliert an der Luft Bromwasserstoff. Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt. — $C_{12}H_{10}N_2.Br_6$. *Darstellung.* Man löst je 1 g Azobenzol in 6—7 ccm Chloroform und giebt allmählich $1^1/_2$ ccm Brom hinzu (WERIGO, *A.* 165, 212). — Grofse, dunkelrothe Prismen. Zersetzen sich sehr rasch an der Luft. Alkohol entzieht den Krystallen alles Brom. — $C_{12}H_{10}N_2.HBr.Br_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PBr_5 auf eine ätherische Lösung von Azoxybenzid oder von Brom auf eine Lösung von $2C_{12}H_{10}N_2.3HBr$ in Chloroform (WERIGO, *A.* 165, 203). — Gelbe, blättrige Krystalle. Sehr unbeständig. Beim Behandeln mit Wasser, Alkohol, Aether oder Silbersalzen hinterbleibt Azobenzol. — Bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Azobenzol in Benzol bekam WERIGO Krystalle von derselben Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2.HBr.Br_2$, die er aber für verschieden von den obigen hält (?).

Substitutionsprodukte. **Dichlorazobenzol** $(C_6H_4Cl)_2N_2$. 1. m-Dichlorazobenzol. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Dichlorhydrazobenzol in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1625). — Lange, orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

2. p-Dichlorazobenzol. *Bildung.* Bei der Destillation von p-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Kali (SWERTSCHEWSKY); beim Eintragen von p-Dichlorazoxybenzol in

rauchende Schwefelsäure (HEUMANN, *B.* 5, 913); beim Kochen einer alkoholischen Lösung von p-Dichlorhydrazobenzol an der Luft (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 918). — Seideglänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 183—184°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dibromazobenzol $C_{12}H_8Br_2N_2$. 1. m-Dibromazobenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dibromhydrazobenzol mit Eisenchloridlösung (GABRIEL, *B.* 9, 1407). — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 125,5°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol.

2. p-Dibromazobenzol. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Azobenzol mit Brom (WERIGO, *A.* 135, 178) oder beim Behandeln von p-Bromnitrobenzol mit alkoholischem Kali (WERIGO, *A.* 165, 199). — Grofse, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 205°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Tetrabromazobenzol $C_{12}H_6Br_4N_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine concentrirte, heifse, alkoholische Lösung von Azobenzol (WERIGO, *A.* 165, 200). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 320°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2, leicht in kochendem Xylol. Wird von alkoholischem Schwefelammonium nicht angegriffen.

Dijodazobenzol $C_{12}H_8J_2N_2$. 1. m-Dijodazobenzol. *Bildung.* Aus m-Dijodhydrazobenzol und Eisenchlorid (GABRIEL, *B.* 9, 1410). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 150°.

2. p-Dijodazobenzol *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Dijodhydrazobenzol mit alkoholischem Eisenchlorid oder beim Lösen von p-Dijodazoxybenzol in warmer, conc. Schwefelsäure (GABRIEL). — Röthliche Schuppen. Schmelzp.: 237°.

Nitroazobenzol $C_{12}H_9(NO_2)N_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Azobenzol mit rauchender Salpetersäure (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 73). — Blassorangegelbe Nadeln. In Alkohol weniger löslich als Azobenzol, aber leichter als Dinitroazobenzol.

Dinitroazobenzol $C_{12}H_8(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Azobenzol mit rauchender Salpetersäure in der Wärme (LAURENT, GERHARDT). — Kleine orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Alkohol und Aether. Geht bei der Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte, in Dinitrohydrazobenzol, bei Siedehitze in Diamidohydrazobenzol über.

Trinitroazobenzol $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von gelbem HgO in eine heifse alkoholische Lösung von Trinitrohydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$ (E. FISCHER, *A.* 190, 133). — Dunkelrothe, feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in $CHCl_3$, etwas schwerer in heifsem Alkohol. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird Anilin gebildet.

Ein isomeres (?) Trinitroazobenzol entsteht bei anhaltendem Kochen von Azobenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54), neben Trinitroazoxybenzol (PETRIEW, *Z.* 1870, 265). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 112°. Leichter in Alkohol und Salpetersäure löslich als Trinitroazoxybenzol.

Dichlornitroazobenzol $C_{12}H_7Cl_2(NO_2)N_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Dichlornitroazoxybenzol mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte (CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1184). — Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 210°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Dibromtrinitroazobenzol $C_{12}H_5Br_2(NO_2)_3N_2$. *Bildung.* Aus Dibromazobenzol und rauchender Salpetersäure (WERIGO, *A.* 165, 191). — Krystallinisch. Schmelzp.: 174°. In Alkohol sehr schwer löslich.

p-**Amidoazobenzol** (Amidodiphenylimid) $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_4(NH_2).N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Amidohydrazobenzol, bei der Reduktion von Nitroazobenzol mit Schwefelammonium (SCHMIDT, *B.* 5, 480). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Anilinlösung in der Hitze (GRIESS, MARTIUS, *Z.* 1866, 132; vrgl. MÈNE, *J.* 1861, 496); aus Anilin und zinnsaurem Natron (SCHIFF, *A.* 127, 346). Beim Einleiten von Bromdampf in Anilin, neben Bromanilin (KEKULÉ, *Z.* 1869, 688). Aus Diazoamidobenzol $C_6H_5.N:N.NH(C_6H_5)$ und Anilinsalzen in der Kälte (KEKULÉ, *Z.* 1866, 689). $C_6H_5N:N + NH(C_6H_5) + C_6H_5(NH_2).HCl = C_6H_5N:N.C_6H_4(NH_2) + NH_2(C_6H_5).HCl$. [Bei dieser Reaktion tritt der Anilinrest $C_6H_4(NH_2)$ vermittelst des Kohlenstoffs an die Stelle von $NH(C_6H_5)$]. Da wieder Anilinsalz entsteht, so genügt eine kleine Menge Anilinsalz um Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol umzuwandeln. — *Darstellung.* Man lässt reines Diazoamidobenzol mit Alkohol und $^1/_{10}$ — $^1/_2$ Thl. salzsauren Anilin 2—3 Tage stehen, setzt Salzsäure hinzu und kocht, wodurch violettblaue Nadeln von salzsaurem Amidobenzol ausfallen (KEKULÉ). — 1 Thl. Anilin wird in 3 Thln. Alkohol gelöst und in die erwärmte Lösung ein rascher Strom salpetriger Säure geleitet, bis die Lösung tief roth geworden ist. Dann fällt man mit stark überschüssiger, conc. Salzsäure. — 1 Thl. Anilin

rat und 3 Thln. zinnsaures Natron werden mit 100 Thln. Wasser auf 100° erwärmt und dann mählich Natronlauge zugegeben. Sobald Säuren einer Probe eine tiefrothe Farbe ertheilen, lässt m erkalten und fällt mit Salzsäure (GRIESS, MARTIUS). — Zur Reinigung wird das salzure Salz aus sehr viel siedender, stark verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und dann mit moniak zerlegt. Das freie Amidoazobenzol krystallisirt man aus heißem, stark verdünntem lkohol um.

Gelbe, rhombische Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 123°. Siedet unzersetzt oberlb 360°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, reichlicher in Aether und heißem lkohol. Schwache, einsäurige Base: die Salze verlieren durch viel Wasser die Säure. ie schwachsauren Lösungen der Base färben Wolle und Seide intensiv gelb (Anilinelb). — Beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon; von inn und Salzsäure wird es in Anilin und p-Phenylendiamin gespalten (M., G.).

Salze: MARTIUS, GRIESS. — $Ag(OH).(C_{12}H_{11}N_3)_2$. — $C_{12}H_{11}N_3.HCl$. Blauviolette Nadeln der Schuppen (aus siedender, wässriger Salzsäure). — $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{12}H_{11}N_3.HNO_3$. — $(C_{12}H_{11}N_3)_2.H_2SO_4$ und $(C_{12}H_{11}N_3)_2.C_2H_2O_4$ sind in Wasser und auch in rauchender Salpeteräure schwer löslich. — Das oxalsaure Salz findet als „Anilingelb" Verwendung in der Färberei.

Dinitro-m-Amidoazobenzol $C_{12}H_9N_5O_4 = C_6H_4(NO_2)N_2.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von m-Nitranilin mit 1 Mol. Salpetersäure und 1 Mol. Kaliumnitrit (HALLMANN, *B.* 9, 389). — Hellgelbes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 175—176°. In Alkohol sehr schwer löslich, unlöslich in Aether, $CHCl_3$. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr auf 130°, unverändert.

Dimethylamidoazobenzol $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salpetersaurem Diazobenzol und Dimethylanilin (GRIESS, *B.* 10, 528). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 115°. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt verflüchtigen. — Das salzsaure Salz bildet purpurrothe, haarfeine Nadeln.

Aethylamidoazobenzol. Jodäthyl, mit einer alkoholischen Lösung von Amidoazobenzol längere Zeit in der Kälte in Berührung, erzeugt das Jodür $C_{12}H_{10}(C_2H_5)N_3.HJ$. Wirken dagegen beide Körper bei 100° ein, so wird Aethylanilin gebildet (MARTIUS, GRIESS).

Phenylamidoazobenzol $C_{18}H_{15}N_3$. 1. Azodiphenylblau $C_{12}H_{10}(C_6H_5)N_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile von Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin mit der doppelten Menge Alkohol auf 160° (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 472). $C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_{18}H_{15}N_3.HCl + NH_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Nitrobenzol auf 210° und mit Azoxybenzol auf 230° (DECHEND, WICHELHAUS, *B.* 8, 1613). $2C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NO_2 = C_{18}H_{15}N_3 + 2H_2O$; — $C_{12}H_{10}N_2O + C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{15}N_3 + H_2O$. — Dunkelbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit rothbrauner Farbe. Einsäurige Base. Die Salze sind blau. Das salzsaure Salz zerfällt bei 215° in Salmiak und Triphenylendiamin $C_{18}H_{12}N_2$ (W., D.).

$C_{18}H_{15}N_3.HCl$. Dunkelblau, schwach krystallinisch, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{18}H_{15}N_3.HJ$. — Pikrat $C_{18}H_{15}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blaues Pulver, unlöslich in Wasser und Aether.

2. Violanilin entsteht bei der Oxydation von reinem Anilin (LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT). Ist möglicherweise identisch mit Azodiphenylblau.

3. Phenylamidoazobenzol $C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diphenylamin und Diazobenzolchlorid. $(C_6H_5)_2NH + C_6H_5N_2Cl = C_{18}H_{15}N_3 + HCl$ (WITT, *B.* 12, 259). — *Darstellung.* 17 g Diphenylamin werden in 100 ccm Alkohol gelöst und in die auf 0° abgekühlte Lösung 14 g Diazobenzolchlorid, gelöst in 50 ccm Alkohol, eingetragen. Die freiwerdende Salzsäure wird durch vorsichtiges Neutralisiren mit alkoholischem Trimethylamin gebunden. [Ueberschüssiges $N(CH_3)_3$ färbt die Lösung gelb]. Man fällt dann mit Wasser, löst den Niederschlag in Benzol und leitet Salzsäuregas ein. Das gefällte Salz löst man in Alkohol, giebt 50 ccm Amylnitrit und 25 ccm Eisessig hinzu, erwärmt gelinde, kühlt dann und filtrirt das Nitrososalz ab. Dasselbe wird, nach dem Waschen mit Alkohol, mit einem Gemische gleicher Volume Alkohol und Salzsäure gekocht, die Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Aetheralkohol krystallisirt. — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn, zerfließlich in Benzol. Giebt beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub Amidodiphenylamin. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Säuren violett und scheidet dann die Salze in grauen Krystallen ab.

Nitrosophenylamidoazobenzol $C_6H_5.N(NO).C_6H_4.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylamidoazobenzol, Amylnitrit und Essigsäure (s. oben). — Orangerothe, flache Nadeln. Schmelzp.: 119,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

Diamidoazobenzol (Chrysoïdin) $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5N:N.C_6H_3(NH_2)_2$. *Bild* Beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit m-Phenylendi fällt salpetersaures Diamidoazobenzol nieder (HOFMANN, *B.* 10, 213). $C_6H_5N_2.N$ $C_6H_4(NH_2)_2 = C_{12}H_{12}N_4.HNO_3$. Aus salpetersaurem Diazobenzol und p-Phenylendi entsteht in dieser Weise kein Farbstoff. — Die freie Base, aus den Salzen mit NH_3 NaOH abgeschieden, krystallisirt aus Wasser in hellgelben Fäden. Schmelzp.: 110° 117,5° (WITT, *B.* 10, 656). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Ae Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 150—160° wird Phenol gebildet, es entweicht etwas Stickstoff (WITT). Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelammo auf 150° in Triamidobenzol und Anilin (GRIESS, *B.* 10, 390). Die Salze lösen sich gelber Farbe in Wasser; durch stark überschüssige Säure entstehen carminroth ge saure Salze. Die Salze krystallisiren in anthracitschwarzen Oktaëdern oder in la blutrothen Prismen. Bei raschem Erkalten ihrer Lösungen scheiden sich die Kry als hochrothe Gallerte aus. — Verhalten: WITT.

$C_{12}H_{12}N_4.HCl$ (käufliches Chrysoïdin). Schwarzgraue Krystalle, die beim Zerreibe rothes Pulver bilden. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Lösungen sind tief orangeroth gefärbt. — $(C_{12}H_{12}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{12}H_{12}N_4.HNO_3$. Rothe Na

Dimethylchrysoïdin. *Bildung.* Aus Chrysoïdin und Jodmethyl (WITT). — freie Base bildet undeutliche Krystalle.

Diacetylchrysoïdin $C_{16}H_{16}N_4O_2 = C_{12}H_{10}(C_2H_3O)_2N_4$. *Bildung.* Aus Chrys und Essigsäureanhydrid (WITT). — Orangegelbe Nadeln oder Prismen (aus Eise Schmelzp.: 250,5°.

Chrysoïdinsulfonsäure $C_{12}H_{11}N_4(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chrys mit conc. H_2SO_4 auf 100° (WITT). — Rothe Krystalle, fast unlöslich in Wasser, löslic conc. HCl mit carminrother Farbe. — $Ba(C_{12}H_{11}N_4SO_3)_2$. Goldglänzende, braune Kry schuppen.

Triamidoazobenzol (Phenylenbraun) $C_{12}H_{13}N_5 = C_{12}H_7(NH_2)_3N_2$. *Bild* Versetzt man eine kalte, verdünnte, völlig neutrale Lösung von salzsaurem m-Phen diamin mit einer neutralen Lösung eines Nitrites, so fällt krystallinisches, dunkelr Phenylenbraun nieder (CARO, GRIESS, *Z.* 1867, 278). $2C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = C_{12}H$ $+ 2H_2O$. Der Niederschlag wird mit conc. Salzsäure behandelt, wodurch ein theera Gerinnsel von salzsauren Salzen ausfällt, dass man durch NH_3 zerlegt. Es fäll Gemenge von 3 Basen aus, dem man durch Auskochen mit Wasser das Triamid benzol entzieht. — Gelbbraune Blättchen. Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in he Wasser, fast unlöslich in kaltem, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zweisä Base. Färbt thierische Gewebe gelb oder rothgelb. Durch Eintauchen in Salzsäure die Färbung in rothbraun über. — $C_{12}H_{13}N_5.2HCl$. Rothbraune Warzen. — $C_{12}H_{13}N_5.2HCl$.

Azobenzolsulfonsäure $C_{12}H_9N_2.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von benzol mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 130° (GRIESS, *A.* 154, 208; vrgl. *A.* 89). — Große, tief orangerothe Blätter. Verliert das Krystallwasser zum Theil über Sch säure, Schmelzp.: 127° (JANOVSKY, *M.* 2, 221). 1 Thl. Säure löst sich bei 10° in 17 Wasser (JANOVSKY). Schwer löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Schm mit Kali in Kaliumsulfit und Phenoldiazobenzol (Oxyazobenzol) $C_{12}H_{10}N_2O$. Sch ammonium erzeugt Benzidinsulfonsäure $C_{12}H_{11}N_2(SO_3H)$. — Sehr starke einbasische S treibt HCl und HNO_3 aus den Salzen aus. Die azobenzolsulfonsauren Salze sind schwer löslich. — $K.C_{12}H_9N_2SO_3 + 2H_2O$. Große, gelbrothe Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Klein gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Chlorid $C_{12}H_9N_2SO_2.Cl$. *Darstellung.* Aus dem wasserfreien Kaliumsalz und (SKANDAROW, *Z.* 1870, 643). — Orangegelbe Warzen (aus Aether). Unlöslich in W und wird durch kochendes Wasser nur sehr schwer zerlegt. Wird von Weingeist ze ohne einen Ester zu bilden.

Amid $C_{12}H_9N_2SO_2.NH_2$. Orangegelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer l in siedendem Alkohol (SKANDAROW).

Azobenzoldisulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6$. 1. m-Azobenzoldisulfonsäure S $C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzolsulfons Natron mit Natriumamalgam (CLAUS, MOSER, *B.* 11, 762). — *Darstellung.* 1 T nitrobenzolsulfonsaures Kalium wird in 6 Thln. H_2O gelöst und etwas mehr als das halbe V des Kaliumsalzes an Zinkstaub und conc. Kalilauge hinzu gefügt. Man erwärmt, bis l Wasserstoffentwicklung eintritt, filtrirt, leitet in das Filtrat CO_2 und dampft ein. Das sic scheidende azobenzoldisulfonsaure Kalium reinigt man durch Umkrystallisiren aus A (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* 202, 332).

Die freie Säure krystallisirt in blassgelblichen, monoklinen Prismen. Zerflie sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind gelb bis dunkelroth. — S

[M]AHRENHOLTZ, GILBERT. — $(NH_4)_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. — $Na_2.\bar{A} + {}_2H_2O$. — $K_2\bar{A}$. Rothgelbe Nadeln; krystallisirt auch mit Krystallwasser. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. [G]elbe Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$ (?). Kleine, gelbe Warzen.

Aethylester $C_{16}H_{18}N_2S_2O_6 = (C_2H_5)_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid [un]d Alkohol (M., G.). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°.

Chlorid $C_{12}H_8N_2.S_2O_4.Cl_2$. Rubinrothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 166° (M., G.); 145° (CLAUS, MOSER).

Amid $C_{12}H_8N_2S_2O_4(NH_2)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 295° (MAHRENHOLTZ, GILBERT). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Behandelt man das Amid der m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinkstaub und Natronlauge, so erhält man ein aus Alkohol in kleinen rothgelben Nadeln krystallisirendes Amid $C_{12}H_{10}N_2S_2O_4(NH_2)_2$. Dasselbe schmilzt bei 254°, löst sich kaum in Wasser und sehr schwer in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* 202, 337).

2. p-Azobenzoldisulfonsäure $(SO_3H)C_6H_4.N_2.C_6H_4(SO_3H)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Anilinsulfonsäure mit (4procentiger) Kaliumpermanganatlösung, in der Kälte (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 264). — $K_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. Rothe Krystalle. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Wird durch Zinnchlorür entfärbt (infolge der Bildung von Hydrazosalz?).

Amid $C_{12}H_8N_2S_2O_4(NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Amids der p-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinkstaub und Natronlauge (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* 202, 337). — Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 176°. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

3. α-Azobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben der β-Säure, beim Eintragen von Azobenzol in (5—8 Thle.) auf 130° erhitzte rauchende Schwefelsäure (LIMPRICHT, *B.* 14, 1356; vrgl. JANOWSKY, *M.* 2, 221). Nach beendetem Eintragen erhitzt man das Gemisch noch 2 Stunden lang auf 150—170°, neutralisirt dann mit Kalk und zerlegt das Calciumsalz durch K_2CO_3. Erst krystallisirt das Calciumsalz der α-Säure (L.). — Zerfliefsliche, concentrisch gruppirte, rothe Nadeln. Hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4, $1H_2O$ (L.). Hält $2H_2O$, die langsam über H_2SO_4 entweichen; die wasserfreie Säure schmilzt bei 169° (J.). Giebt mit Zinnchlorür Hydrazobenzoldisulfonsäure.

Salze: LIMPRICHT. — $K_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. Ziemlich grofse, rothe Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Hält $3H_2O$ (J.). — $Ca.\bar{A}$. Krystallinischer, gelbrother Niederschlag. — $Ba\bar{A}$. Mikroskopische, orangegelbe Warzen (J.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (L.), schwer löslich in siedendem. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in hochrothen, warzenförmig vereinigten, kleinen Prismen. Krystallisirt auch wasserfrei. — $Cu.\bar{A} + 6H_2O$. Braune Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Ag_2.\bar{A}$. Orangerother Niederschlag (J.); krystallirt aus heifsem Wasser in dunkelrothen Wärzchen.

Chlorid $C_{12}H_8N_2(SO_2.Cl)_2$. Kurze, breite, braunrothe Nadeln (aus Aether oder Benzol). Schmelzp.: 220—222° (L.).

Amid $C_{12}H_8N_2(SO_2.NH_2)_2$. Feine, gelbröthliche Blättchen oder Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol.

4. β-Azobenzoldisulfonsäure. *Bildung.* Siehe die α-Säure (LIMPRICHT). — Syrup. Giebt mit $SnCl_2$ keine Hydrazobenzoldisulfonsäure. — $K_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. [T]iefgelbe Nadeln; fast in jedem Verhältniss in Wasser löslich. — Das Baryumsalz bildet [g]elbe Nadeln, die sich sehr leicht in heifsem Wasser und etwas weniger in kaltem lösen. Das [B]leisalz ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, leicht löslich in heifsem Wasser. — [A]$g_2.\bar{A} + H_2O$ (?). Gelber Niederschlag; leicht löslich in heifsem Wasser und daraus in Blättchen [kr]ystallisirend.

Chlorid $C_{12}H_8N_2(SO_2.Cl)_2$. Krystallwarzen (aus Benzol); feine rothe Nadeln (aus [A]ether und CS_2). Schmelzp.: 123—125°.

Amid $C_{12}H_8N_2(SO_2.NH_2)_2$. Feine gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 258°. [S]chwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist.

Azobenzoltetrasulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12} = [(SO_3H)_2.C_6H_3]_2N_2$. 1. α-Säure. *Darstellung.* Durch Kochen des Baryumsalzes der α-Nitrobenzoldisulfonsäure mit Zinkstaub und [wässr]ig. Barytwasser (REICHE, *A.* 203, 64). — Erstarrt im Vacuum über H_2SO_4 krystallinisch. [Z]erfliefslich. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. Giebt mit Zinnchlorür Hydrazo[be]nzoltetrasulfonsäure. — $K_4.C_{12}H_6N_2S_4O_{12} + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen, leicht löslich [in] Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.\bar{A} + 5H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser, [un]löslich in Alkohol.

Ein Chlorid konnte nicht dargestellt werden.

2. β-Säure $C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12}$. *Darstellung.* Durch Behandeln von β-Nitrobenzoldisulfon-

säure mit Barytwasser und Zinkstaub (REICHE, *A.* 203, 70). — $K_4.C_{12}H_6N_2S_4O_{12} + 3H_2O$. Röthliche Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.\bar{A} + 4H_2O$ Gelbrothe, flache Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.\bar{A} + xH_2O$. Kaum krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlorid $C_{12}H_6N_2(SO_2.Cl)_4$. Breite Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 58°.

Amid $C_{12}H_6N_2(SO_2.NH_2)_4$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 222°. Löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem; ziemlich schwer löslich in heifsem Weingeist.

p-Dichlorazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_7Cl_2N_2.SO_3H + xH_2O$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Erhitzen von p-Dichlorazobenzol mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 140—150° (CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1183). — Feine, rothgelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch Mineralsäuren gefällt. Alle Salze — sogar die Alkalisalze — sind schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na.C_{12}H_7Cl_2N_2SO_3$ (bei 130°). Goldglänzende Blättchen.

Dibromazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_7Br_2N_2.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Aus Dibromhydrazobenzol und rauchender Schwefelsäure (WERIGO, *A.* 165, 196). Gelbe Krystalle. Scheint trimorph zu sein. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Kaliumsalz bildet orangegelbe Nadeln. Es ist in Wasser weniger löslich als die Säure und noch weniger in Alkohol. — Das Silbersalz ist ein gelbes, amorphes, sehr schwer lösliches Pulver.

Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure $C_{14}H_{15}N_3SO_3 = (SO_3H).C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Diazobenzolsulfonsäure (aus p-Anilinsulfonsäure und salpetriger Säure bereitet) und Dimethylanilin (GRIESS, *B.* 10, 528). — Violettglänzende, kleine Blättchen.

Diphenylamidoazobenzolsulfonsäure $C_{18}H_{15}N_3SO_3 = (SO_3H).C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Diazobenzolsulfonsäure und Diphenylamin (WITT, *B.* 12, 262). — Stahlgraue, haarfeine Nadeln. In Wasser wenig löslich, etwas mehr in Alkohol und Eisessig. Die Salze sind meist schwer löslich, nur das Trimethylaminsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem Wasser sehr leicht löslich. — Das Anilinsalz geht beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin über in Indulin $C_{18}H_{15}N_3$. — Die freie Säure giebt beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub Amidodiphenylamin. — $K.C_{18}H_{14}N_3SO_3$. Goldgelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. (Im Handel als „Tropaeolin 00").

2. Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2 = (CH_3.C_6H_4)_2N_2$.

1. o-Azotoluol. *Bildung.* Aus o-Nitrotoluol und Natriumamalgam oder Zinkstaub (PETRIEW, *Dissertation (russisch), Odessa* (1872), 56). Aus o-Toluidin und Chamäleonlösung, neben NH_3 und Oxalsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 11, 1203). — Rothe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 55° (H., D.); 137° (KISEL, *Ж.* 12, 360). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Benzol u. s. w. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit HBr oder HJ im Rohr. PETRIEW hat folgende Derivate dargestellt:

$C_{14}H_{13}BrN_2$. — $C_{14}H_{12}Br_2N_2$. — $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2$ Schmelzp.: 63—67°. — $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2$ Schmelzp.: 142°. — $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2$. Zersetzt sich, ehe es schmilzt. Ueberschüssige Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) erzeugt Trinitroazoxytoluol (Schmelzp.: 201°). — $C_{14}H_{13}N_2(SO_3H) + 3H_2O$. Leicht lösliche, rothe Nadeln.

2. m-Azotoluol. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrotoluol mit alkoholischem Kali und Zinkstaub (BARSILOWSKY, *A.* 207, 114), mit Natriumamalgam, oder mit alkoholischem Kali (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1625). — Orangerothe, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 51° (G.), 54—55° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. p-Azotoluol. *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und Natriumamalgam (JAWORSKY, *J.* 1864, 527; WERIGO, daselbst; ALEXEJEW, *Z.* 1866, 269). Aus p-Toluidin und Chamäleonlösung, neben einer isomeren Verbindung (BARSILOWSKY, *A.* 207, 103) und neben NH_3 und Oxalsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 11, 1204); beim Behandeln von p-Toluidin mit CrO_3 und Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 37, 553). — *Darstellung.* Man behandelt 1 Thl. p-Toluidin mit 4 Thln. Chloroform und Chlorkalk (SCHMITT, *J. pr.* [2] 18, 198; vrgl. Azobenzol). — Man löst 1 Thl. Nitrotoluol in 10 Thln. Alkohol und setzt nach und nach 22 Thle. Natriumamalgam (mit 4% Na) hinzu. Das freie Natron wird mit Essigsäure abgestumpft (MELMS, *B.* 3, 550).

Orangegelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 144° (PETRIEW, *B.* 6, 556). Reichlich löslich in Aether und Ligroïn, weniger in Alkohol. Wird von alkoholischem Schwefelammonium nur langsam in Hydrazotoluol verwandelt.

Bromazotoluol $C_{14}H_{13}BrN$. *Bildung.* Aus p-Azotoluol und Brom (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Nadeln. Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in

Benzol und $CHCl_3$. Die Angaben von WERIGO (*Z.* 1865, 631; 1866, 196) beziehen sich auf rohes, toluidinhaltiges Azotoluol.

Nitroazotoluol $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitroazotoluol, beim Erwärmen von Azotoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Löst man das Produkt in Alkohol, so krystallisirt zunächst das Dinitroderivat und dann das Mononitroderivat (PETRIEW, *B.* 6, 557). Durch stärkere Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) geht Azotoluol in Trinitroazoxytoluol (Schmelzp.: 201°) über. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 76°.

Dinitroazotoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2.N_2$. *Bildung.* Siehe Nitroazotoluol (PETRIEW). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 110°.

Amidobenzol-p-Azotoluol $C_{13}H_{13}N_3 = C_7H_7.N:N.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* p-Diazoamidotoluol (bereitet durch Verdunsten in mäßiger Wärme eines Gemenges von 2 Thln. p-Toluidin, 1 Thl. Isoamylnitrit und 8—10 Thln. Aether) wird in 8—10 Thln. Alkohol gelöst und etwas mehr als die theoretische Menge salzsauren Anilins hinzugefügt (NIETZKI, *B.* 10, 666). Nach 4—5stündigem Stehen giebt man viel verd. HCl hinzu und kocht, wodurch das salzsaure Salz ausfällt. — Lange, dunkelgelbe, blauschimmernde Nadeln. Schmelzp.: 147°. — $C_{13}H_{13}N_3.HCl$. Rosenrothe, rhombische Täfelchen. — $(C_{13}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_{13}H_{13}N_3)_2.Ag.OH$. *Darstellung.* Die alkoholische Lösung der Base wird mit wässrigem Silbernitrat versetzt. — Goldgelbe Schuppen.

Amidoazotoluole $C_{14}H_{15}N_3 = (C_7H_7)N:NC_7H_6(NH_2)$. 1. o-Amidoazotoluol ($CH_3:N-N:CH_3:NH_2 = 1:2 - 5^1:1^1:2^1$). *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure in o-Toluidin, lässt einige Stunden stehen und kocht dann mit verd. Salzsäure aus (NIETZKI, *B.* 10, 662). — Goldglänzende Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Blass orangegelbe Täfelchen. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

2. m-Amidoazotoluol ($CH_3:N-N:CH_3:NH_2 = 1:3 - 5':1':2'$). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Toluidin mit salpetriger Säure (NIETZKI, *B.* 10, 1155). — Goldgelbe, breite Nadeln. Schmelzp.: 80°. Giebt mit Zinn und Salzsäure p-Toluylendiamin (Schmelzp.: 64°). — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Dunkelstahlblaue Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

3. o-Amido-p-Azotoluol ($CH_3:N-N:CH_3:NH_2 = 1:4 - 5':1':2'$). *Bildung.* Aus p-Diazoamidotoluol und salzsaurem o-Toluidin (NIETZKI). — Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 127—128°. Zerfällt mit Zinn und Salpetersäure in o-Toluidin und p-Toluylendiamin $C_7H_6(NH_2)_2$ (Schmelzp.: 64°) (NIETZKI, *B.* 10, 832). — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Zinnoberrothe Nadeln. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

4. m-Amido-p-Azotoluol ($CH_3:N-N:CH_3:NH_2 = 1:4 - 6':1':3'$). *Bildung.* Aus p-Diazoamidotoluol und salzsaurem m-Toluidin, in alkoholischer Lösung (NIETZKI, *B.* 10, 1156). — Grofse, gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Giebt mit Zinn und Salzsäure p-Toluylendiamin (Schmelzp.: 64°). — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Kleine, stahlblaue Blätter. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Diamidoazotoluol (Azotoluidin $C_{14}H_{16}N_4$). 1. Symmetrisches $(CH_3.C_6H_3.NH_2)_2N_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Diamidohydrazobenzol, bei längerem Behandeln einer Lösung von o-Nitro-p-Toluidin (Schmelzp.: 77,5°) in absolutem Alkohol mit Natriumamalgam (BUCKNEY, *B.* 11, 1453). Es ist in Alkohol viel leichter löslich als das Diamidohydrazotoluol. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 159°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

2. Unsymmetrisches $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$. *Bildung.* Das salpetersaure Salz $C_{14}H_{16}N_4.HNO_3$ entsteht aus p-Diazotoluolnitrat und m-Toluylendiamin (HOFMANN, *B.* 10, 218). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Entspricht dem Chrysoïdin (S. 973). — $C_{14}H_{16}N_4.HCl$. Rothe Nadeln. — $(C_{14}H_{16}N_4.HCl)_2.PtCl_4$.

p-Azotoluolsulfonsäure $C_{14}H_{13}N_2(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Lösen von p-Azotoluol in rauchender Schwefelsäure (MELMS, *B.* 3, 550). — Kleine, gelbe Blättchen, löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol.

Azotoluoldisulfonsäuren. 1. o-Azotoluoldisulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure mit Kalilauge und Zinkstaub, bis Wasserstoffentwickelung eintritt (NEALE, *A.* 203, 74). — Lange Prismen. Verkohlt bei 180°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht beim Kochen mit Zinnchlorür in Hydrazotoluoldisulfonsäure über.

$K_2.C_{14}H_{12}N_2S_2O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Rothe Prismen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 1,2° 2,7808 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A} + 5H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, rothe Krystalle. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Rothe Prismen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 26,2° 118 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Feine, rothe Prismen; schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2.Cl)_2$. Schmelzp.: 220°. Sehr schwer löslich in Aether. Krystallisirt aus Benzol mit 2 Mol. C_6H_6 in langen, feinen, rothen Prismen.

Amid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2.NH_2)_2$. Rothes Pulver. Schmelzp.: 300°. Unlöslich in Wa und Alkohol.

2. p-Azotoluoldisulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6 + 7^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Kod von p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure mit Kalilauge und Zinkstaub, bis Wasserstoffentwickel eintritt (NEALE, *A.* 203, 80). — Braune, undeutliche Rhomboëder. Verkohlt bei 190°, o zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht bei längerem Kod mit Zinkstaub und Kalilauge in p-Amido-o-Toluolsulfonsäure über.

$K_2.C_{14}H_{12}N_2S_2O_6 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Gelbe, leicht lösliche Krystalle. — $Ba.\bar{A}$ H_2O. Hell orangegelbe, mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten 18° 0,075 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Leicht lösliche, dunkelbraune Krystalle.

Chlorid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2.Cl)_2$. Tiefrothe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 194°.

Amid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2.NH_2)_2$. Krystallinisch, gelb. Schmelzp.: 270°. Leicht lösl in Weingeist.

Isomeres Azotoluol (Tri-p-Toluylentriamin) $C_{21}H_{21}N_3 = (C_7H_6)_3N_3H_3$ (*Bildung.* Entsteht, neben p-Azotoluol, beim Oxydiren von p-Toluidin mit Chamäleo lösung oder besser mit Kali und rothem Blutlaugensalz (BARSILOWSKY, *A.* 2 102). Entsteht, neben Tolyltri-p-Toluylentriamin, beim Versetzen einer Lösung v Toluidinsulfat mit $K_2Cr_2O_7$ (PERKIN, *Soc.* 37, 546). — *Darstellung.* Der (nach PE KIN) erhaltene Niederschlag wird mit Benzol ausgezogen, die Benzollösung verdunstet u der Rückstand wiederholt aus Aether umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst d weniger lösliche Tritoluylentriamin ab. — In eine verdünnte Lösung von Toluidinsulfat wi eine verdünnte Lösung von 1 Thl. KHO und 3 Thln. rothem Blutlaugensalz allmählich e getragen, bis der rothe Niederschlag dunkel zu werden beginnt. Dann filtrirt man und behand den gewaschenen Niederschlag, nach dem Trocknen, mit kaltem Alkohol. Das Ungelöste beste aus Azotoluol und doppelt so viel der isomeren Verbindung, die in Aether und Ligroïn schwe löslich ist als p-Azotoluol (BARSILOWSKY).

Rothe, hexagonale Krystalle. Schmelzp.: 244—245° (B.); schmilzt bei 216—22 unter Zersetzung (P.). Sehr wenig löslich in Ligroïn und Alkohol, leichter in Aeth und CS_2. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Benzol. Löst sich in co Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe. Geht durch alkoholisches Schwefelammoniu in ein Hydrazotoluol über. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4—1,48) erzeugt ein T nitroazoxytoluol, das über 350° schmilzt. Wird von Säuren sehr leicht verändert.

$(C_{21}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Chokoladenbrauner Niederschlag (P.).

Tolyltri-p-Toluylentriamin $C_{28}H_{27}N_3 = (C_7H_6)_3(C_7H_7)N_3H_2$ (?). *Bildung* u *Darstellung* siehe Tri-p-Toluylentriamin (PERKIN).—Kleine, braunrothe Prismen (a Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 175°. Mäſsig löslich in Aether, weniger Ligroïn, leicht in Benzol. Verbindet sich mit Säuren zu sehr unbeständigen Salze Löst sich in Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe die bald in gelbgrün übergeht.

$(C_{28}H_{27}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braunes Pulver.

3. Azoxylol $C_{16}H_{18}N_2 = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2.N_2$. *Bildung.* Aus Nitroxylol und Natriu amalgam (WERIGO, *Z.* 1865, 312). — Ziegelrothe Nadeln. Schmelzp.: 120°. Unzerset flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amidoazo-p-Xylol $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)$. Dunkelorang gelbe, blauschillernde Blättchen. Schmelzp.: 115°. Wenig löslich in Wasser, leicht Alkohol und Aether. Geht durch Reduktion in p-Xyloldiamin über (NIETZKI, *B.* 1 471). — $C_{16}H_{19}N_3.HCl$. Rothe Nadeln. Wird durch reines Wasser zerlegt. Sehr wenig lösl in salzsäurehaltigem Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{16}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braunschiller Nadeln.

4. Azocymol $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3.C_6H_3.C_3H_7)_2.N_2$. *Bildung.* Aus Nitrocymol (aus Kümmel cymol) und Natriumamalgam (WERIGO, *J.* 1864, 532). — Groſse, kirschrothe Tafe Schmelzp.: 86°.

Gemischte Azoverbindungen. Versetzt man die Lösung eines Diazosalzes mit Kaliumverbindung eines Nitroalkyls, so entsteht ein gemischter Azokörper:

$$C_6H_5.N:N.NO_3 + CH_3.CH(NO_2)K = KNO_3 + C_6H_5N:N.CH(NO_2).CH_3$$
Salpetersaures Diazobenzol Nitroäthankalium Azonitroäthylphenyl.

Diese gemischten Azokörper sind gelb oder roth, krystallisiren, lösen sich nicht Wasser, aber in Alkohol, CS_2 u. s. w. Ist, neben der Nitrogruppe, noch ein Wasserst atom vorhanden, so verhalten sich die Körper wie Säuren und lösen sich dann leicht Alkalien. — Die Darstellung dieser Körper, vom Anilin und seinen Homologen a

hend, erfolgt leicht in folgender Weise. Man löst das Anilin u. s. w. in 2 Molekülen rdünnter Salpetersäure, giebt 1 Molekül Kaliumnitrit in verdünnter Lösung hinzu und ann die frisch bereitete Lösung des Nitroalkyls (3 g in 500—1000 ccm) in (1 Molekül) etzkali. Zu der Mischung giebt man sogleich Kalilauge hinzu, filtrirt die Lösung des bildeten Azokörpers und fällt mit Schwefelsäure. Hat man die Nitroverbindung eines ecundären Alkyls angewendet [z. B. $(CH_3)_2.C(NO_2)H$], so löst sich der Azokörper nicht n Alkali (V. MEYER, *B.* 9, 385).

Azonitromethylphenyl $C_7H_7N_3O_2 = C_6H_5.N:N.CH_2(NO_2)$. *Darstellung.* 15 g Natriumnitromethan werden in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst und dazu (1 Mol.) Diazobenzolnitrat, gleichfalls in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst, hinzugefügt (FRIESE, *B.* 8, 1078). — Kirschrothe, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 153° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2... Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit höchst intensiver, blauvioletter Färbung.

Azoäthylphenyl $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5N_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von symmetrischem Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH(C_2H_5)$ mit HgO, in ätherischer Lösung (FISCHER, EHRHARD, *A.* 199, 328). — Hellgelbes, stechend riechendes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Destillirt unter geringer Zersetzung bei 175—185°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Wenig löslich in sehr verdünnten Säuren, leicht in concentrirten. Geht durch Reduktionsmittel (Natriumamalgam..) in Hydrazophenyläthyl $C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)$ über (S. 997).

Azonitroäthylphenyl $C_8H_9N_3O_2 = C_6H_5N:N.CH(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Natriumnitroäthan und Diazobenzolnitrat (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 751). — Orangefarbene, rechtwinkelige Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 136—137°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Wasser oder Kalilauge unverändert. Verhält sich wie eine zweibasische Säure, obgleich nur das eine Wasserstoffatom in der Gruppe $CH(NO_2)$ durch Metalle vertretbar ist. Die Salze mit 2 Aequivalenten Metall sind daher als basische Salze zu betrachten (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 1073).

$Na_2.C_8H_7N_3O_2 + 7H_2O = Na.C_8H_8N_3O_2.NaOH + 6H_2O$. *Darstellung.* Aus Azonitroäthylphenyl und alkoholischem Natron. — Orangefarbene Blättchen. — $K_2.C_8H_7N_3O_2 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser, schwer in Kalilauge. — $Zn.C_8H_7N_3O_2 + 3H_2O$. Chromgelber Niederschlag. — $Pb.C_8H_7N_3O_2 + PbO + 2^1/_2H_2O$. Ziegelrother Niederschlag.

Azonitroäthyl-p-Bromphenyl $C_8H_8BrN_3O_2 = C_6H_4BrN:N.CH(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Kaliumnitroäthan und salpetersaurem p-Bromdiazobenzol (aus p-Bromanilin und HNO_2) (WALD, *B.* 9, 393). — Ziegelrothe Kryställchen (aus schwachem Weingeist). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 135—138° unter Zersetzung. — $K.C_8H_7BrN_3O_2$. Rothe Nadeln.

Azonitroäthyl-m-Nitrophenyl $C_8H_8N_4O_4 = C_6H_4(NO_2)N_2.C_2H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Kaliumnitroäthan und salpetersaurem m-Nitrodiazobenzol (aus m-Nitranilin und HNO_2) (HALLMANN, *B.* 9, 391). — Gelbes Pulver. In Alkohol leicht löslich. Das orangefarbene Natriumsalz ist unlöslich in Natronlauge. Behandelt man das Azonitroäthyl-m-Nitrophenyl mit Zinn und Salzsäure, so erhält man Krystalle $C_8H_{14}N_4.2HCl.SnCl_4$. Die freie Base $C_8H_{14}N_4 = C_6H_4(NH_2)N_2H_2.C_2H_4(NH_2)$ ist unbeständig; ebenso ihr salzsaures Salz.

Azobenzolacetessigsäure $C_{10}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.N_2.CH(C_2H_3O).CO_2H$. *Bildung.* Aus Acetessigester, Kalilauge und Diazobenzolnitrat (V. MEYER, *B.* 10, 2076). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Einbasische Säure. — Salze: ZÜBLIN, *B.* 11, 1417. — $K.C_{10}H_9N_2O_3$. Hellgelbe Blättchen. — Ag.Ā. Hellgelber, pulvriger Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{14}N_2O_3 = C_2H_5.C_{10}H_9N_2O_3$. Entsteht direkt aus Acetessigester und Diazobenzolnitrat. — Honiggelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 59,5°. Wird schon beim Schütteln mit verdünnter, wässriger Kalilauge verseift.

Azonitropropylphenyl $C_9H_{11}N_3O_2 = C_6H_5N:N.CH(NO_2).CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Kaliumnitropropan nnd Diazobenzolnitrat (V. MEYER, *B.* 9, 386). — Dunkel orangefarbene, breite Nadeln, Schmelzp.: 98—99°. Löslich in Alkalien. Löslich in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe, die sehr bald schmutzig wird.

Azonitroisopropylphenyl $C_6H_5N:N.C(NO_2)(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isonitropropan, Kalilauge und Diazobenzolnitrat (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 1076). — Goldgelbes Oel. Leicht flüchtig. Unlöslich in Alkalien.

Azonitroisobutylphenyl $C_{10}H_{13}N_3O_2 = C_6H_5N:N.CH(NO_2).CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isonitrobutankalium und Diazobenzolnitrat (ZÜBLIN, *B.* 10, 2088). — Gelbes Oel. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe.

Azonitroäthyltolyl $C_9H_{11}N_3O_2 = CH_3.C_6H_4.N:N.CH(NO_2).CH_3$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Aus $C_2H_4(NO_2)K$ und o-Diazotolylnitrat (BARBIERI, *B.* 9, 387). — Orangefarbene, breite Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. — $Na.C_9H_{10}N_3O_2$. Goldglänzende Flittern, sehr schwer löslich in Wasser.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus Nitroäthankalium und Diazotolylnitrat (aus p-Toluidin und HNO_2) (BARBIERI). — Stahlglänzende, orangerothe Prismen. Schmilzt bei 133° unter Gasentwickelung. Löslich in Alkalien mit intensivrother Farbe, in conc. Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe.

p-**Azotoluolacetessigsäure** $C_{11}H_{12}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.CH(C_2H_3O).CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolnitrat, Acetessigester und Kalilauge (ZÜBLIN, *B.* 11, 1419). — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 188—190°.

Aethylester $C_2H_5.C_{11}H_{11}N_2O_3$. Gelbes Krystallpulver oder honiggelbe Prismen. Schmelzp.: 74°.

Azophenylmethylazonsäure $C_8H_8N_4O_3 = C_6H_5N:N.C_2H_3N_2O_3$. *Bildung.* Man löst 5 g methazonsaures Natrium in 500 ccm Wasser und giebt eine frischbereitete Lösung von Diazobenzolnitrat hinzu. Der Niederschlag wird in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und dann mit verd. H_2SO_4 gefällt (KIMICH, *B.* 10, 141). $Na.C_2H_3N_2O_3 + C_6H_5N_2.NO_3 = C_8H_8N_4O_3 + NaNO_3$.

Orangerothe, feine Nadeln (aus Alkohol und Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 164°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit charakteristisch gelber Farbe. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam ensteht zunächst Hydroxylamin und dann Ammoniak. Verhält sich wie eine zweibasische Säure.

$Na_2.C_8H_6N_4O_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man zereibt Azophenylmethazonsäure mit alkoholischem Natron und wäscht die rothen Krystalle mit Alkohol und Aether. — $Ba.C_8H_6N_4O_3 + H_2O$. Purpurrothes Pulver.

Azo-p-Tolylmethazonsäure $C_9H_{10}N_4O_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_2H_3N_2O_3$. *Bildung.* Aus methazonsaurem Natrium und p-Diazotolylnitrat (KIMICH). — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Sulfonsäuren der gemischten Azoderivate $C_nH_{2n}(NO_2).N_2.C_nH_{2n-8}(SO_3H)$. Die Salze dieser Säuren werden durch Vermischen der Diazoderivate von Sulfonsäuren $C_nH_{2n-8}(SO_3)N_2$ mit alkalischen Lösungen von Nitrocarbüren $C_nH_{2n+1}(NO_2)$ erhalten (KAPPELER, *B.* 12, 2285). $C_6H_4\langle{N \atop SO_3}\rangle N + C_2H_5(NO_2) + KOH = KSO_3.C_6H_4.N_2.C_2H_4(NO_2) + H_2O$. Die Derivate primärer Nitroverbindungen $(C_nH_{2n+1}).CH_2(NO_2)$ sind gelb, in Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich; die Derivate sekundärer Nitroverbindungen sind blassgelb und in Alkalien unlöslich.

Die freien Sulfonsäuren sind nicht bekannt; sie scheinen äußerst unbeständig zu sein. Von Schwefelammonium werden die Sulfonsäuren in normaler Weise reducirt. Die Reduktionsprodukte $KSO_3.C_nH_{2n-8}N_2.C_nH_{2n}(NH_2)$ sind völlig indifferent.

Derivate der p-Diazobenzolsulfonsäure. **Azonitromethanbenzolsulfonsaures Kalium.** $KSO_3.C_6H_4N_2.CH_2(NO_2) + 3H_2O$. *Darstellung.* Man vermischt äquivalente Menge p-Anilinsulfonsäure, Kaliumnitrit und Nitromethankalium und säuert vorsichtig mit verd. Salpetersäure an. — Orangefarbene Nadeln. Färbt Seide orangegelb.

Azonitroäthanbenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4N_2.CH(NO_2).CH_3$. *Darstellung.* Man vertheilt p-Anilinsulfonsäure in Wasser, leitet salpetrige Säure ein und giebt dann in Kali gelöstes Nitroäthan hinzu. — Goldgelbe Blättchen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe, sehr leicht löslich in Alkalien mit blutrother Farbe. Färbt Seide goldgelb. Bläht sich beim Erhitzen stark auf.

Azoamidoäthanbenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4N_2.C_2H_4(NH_2)$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen des Kaliumsalzes der Nitrosäure mit Schwefelammonium (KAPPELER). — Man verdunstet zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Silberglänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Unlöslich in Soda; löst sich leicht in Natronlauge mit Fuchsinfarbe. Reagirt neutral. Indifferent. Verkohlt bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wird beim Kochen mit conc. Salzsäure nicht verändert. Geht beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in die Verbindung $HSO_3.C_6H_4.N_2H_2.C_2H_4(NH_2)$ (?) über. Dieselbe bildet perlmutterglänzende Krystalle, hat saure Eigenschaften und löst sich in freien und kohlensauren Alkalien zu farblosen Lösungen.

Azoisonitropropanbenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4.N_2.C(NO_2)(CH_3)_2$. Sehr hellgelbe Blättchen. Färbt nicht Seide. Wird von Alkalien nicht verändert.

)nitrobutanbenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4N_2.CH(NO_2).CH(CH_3)_2$ +
)rangegelbe Nadeln. In Alkalien mit blutrother Farbe löslich.

XVI. Hydrazoderivate $C_nH_{2n-12}N_2 = \frac{C_nH_{2n-7}.NH}{C_nH_{2n-7}.NH}$.

rch Reduktionsmittel (Schwefelammonium, Zinkstaub) gehen die Azoderivate in
)derivate über. Diese sind farblos (Unterschied von Azo- und Azoxyderivaten),
h in Wasser, nicht flüchtig, indifferent. Beim Behandeln mit starken Säuren
ı sie sich in isomere zweisäurige Basen um.



$(C_6H_5)_2.N_2H_2 = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$
Hydrazobenzol Benzidin

ser molekularen Umwandlung entstehen meist p-Derivate, und daneben zuweilen
ıte. Das aus Hydrazobenzol resultirende Benzidin ist ein Gemenge von p- und
ıt. Ist das Hydrazoderivat selbst schon eine p-Verbindung, so unterliegt es keiner
aren Umlagerung. Daher wird z. B. m-Hydrazotoluol durch Säuren leicht in
ıere Tolidin umgewandelt, nicht aber p-Hydrazotoluol. Oxydationsmittel (Eisen-
führen die Hydrazoderivate in Azoderivate über.

:azobenzol $C_{12}H_{12}N_2 = \frac{C_6H_5.NH}{C_6H_5.NH}$. *Bildung.* Aus Azobenzol und alkoholischem
lammonium (HOFMANN, *J.* 1863, 424); aus Nitrobenzol und Natriumamalgam
ɪEW, *Z.* 1867, 33) oder Zinkstaub (ALEXEJEW, *Z.* 1868, 497). Die Angabe von
(*A.* 142, 364), dass bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf Anilin, außer Azobenzol,
ˈnzol und Hydrazobenzol entstehen, fand ALEXEJEW nicht bestätigt. A. erhielt
:r Reaktion nur Azobenzol. — *Darstellung.* Man kocht eine alkoholische Lösung
ɪenzol mit Zinkstaub, filtrirt die farblose Lösung und fällt mit Wasser (ALEXEJEW). —
: Tafeln. Schmelzp.: 131°. Riecht campherartig. Zerfällt beim Erhitzen in Azo-
ınd Anilin. Die alkoholische Lösung des Hydrazobenzols geht an der Luft in
ol über. Sehr rasch erfolgt diese Oxydation durch salpetrige Säure, NO_2, Chlor,
od. Organische Säuren sind ohne Wirkung; Salz- oder Schwefelsäure bewirken
.wandlung in das isomere Benzidin.

cetylhydrazobenzol $C_{16}H_{16}N_2O_2 = (C_6H_5)_2N_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Hydra-
und Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 327). — Große, gelbliche
:he Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in Wasser, leicht
hol, Aether und Eisessig.. Wird von verd. Salzsäure nicht angegriffen; bei
ı Kochen mit conc. Salzsäure entsteht Benzidin.

hlorhydrazobenzol $C_{12}H_{10}Cl_2N_2 = (C_6H_4Cl)_2N_2H_2$. 1. m-Derivat. *Bildung.*
Dichlorazoxybenzol und alkoholischem Schwefelammonium (LAUBENHEIMER, *B.*
. — Gypsähnliche Krystalle. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, sehr
Aether.
)erivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Dichlorazoxybenzol mit alkoholischem
ammonium, im Rohr auf 100° (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 918). — *Darstellung.*
:rirt p-Chlornitrobenzol mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge (CALM, HEUMANN, *B.*
ı). — Krystalle. Schmelzp.: 122°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt
ɪchen mit HCl glatt in p-Dichlorazobenzol und p-Chloranilin.

romhydrazobenzol $C_{12}H_{10}Br_2N_2$. 1. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Dibrom-
ızol und alkoholischem Schwefelammonium (GABRIEL, *B.* 9, 1406). — Kurze,
ismen. Schmelzp.: 107—109°. Leicht löslich in Aether und warmem Alkohol.
n Eisenchlorid zu Dibromazobenzol oxydirt. Geht beim Kochen mit conc. Salz-
Dibrombenzidin über.
)erivat. *Bildung.* Aus p-Dibromazobenzol und $(NH_4)_2S$ (WERIGO, *A.* 165,
Feine Nadeln. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht
xydation in Dibromazoxybenzol über. Zersetzt sich bei 160° wahrscheinlich in
lin und Dibromazobenzol. Zerfällt beim Kochen mit HCl glatt in p-Dibrom-
l und p-Bromanilin (CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1182).

ɪdhydrazobenzol $C_{12}H_{10}J_2N_2$. 1. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Dijodazoxy-
ınd $(NH_4)_2S$ (GABRIEL, *B.* 8, 1408). — Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in
u. s. w.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Dijodazoxybenzol und $(NH_4)_2S$ (GABRIEL). — Plat Nadeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

Dinitrosohydrazobenzol $C_{12}H_{10}(NO)_2N_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kaltgehaltene alkoholische Lösung von Hydrazobenzol (BAEYER, *Z.* 2, 683). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in NO und Azobenzol, beim Erwärmen unter leichter Verpuffung.

Dinitrohydrazobenzol $C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitroazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte (LERMONTOW, *B.* 5, 234). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol. Geht durch siedendes Schwefelammonium in Diamidohydrazobenzol über. Zerfällt bei 220—250° in Dinitroazobenzol und m-Nitranilin.

Trinitrohydrazobenzol $C_{12}H_9N_5O_6 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus 2 Mol. Phenylhydrazin $C_6H_5.N_2H_3$ und Chlortrinitrobenzol (E. FISCHER, *A.* 190, 132). — Dunkelrothe, kurze Prismen (aus Eisessig oder Aceton). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 181°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung. Schwer löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, leichter in Aceton. Wird von HgO, in alkoholischer Lösung zu Trinitroazobenzol oxydirt.

Diamidohydrazobenzol (Diphenin) $C_{12}H_{14}N_4 = [C_6H_4(NH_2)]_2N_2H_2$. 1. Derivat des Dinitroazobenzols. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitroazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium (GERHARDT, LAURENT, *A.* 75, 74). G. und L. gaben der Verbindung die Formel $C_{12}H_{12}N_4$; J. LERMONTOW (*B.* 5, 232) erkannte erst die wahre Natur des Körpers. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zweisäurige Base. — Giebt beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr auf 100° zu p-Phenylendiamin reducirt. — $C_{12}H_{14}N_4.2HCl$. Kleine, rothe Schuppen, schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{14}N_4.2HNO_3$.

2. Derivat des m-Nitranilins (Hydrazoanilin). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von m-Nitranilin (HAARHAUS, *A.* 135, 164). — Goldgelbe Nadeln. Schmilzt bei etwas über 140°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Erhitzen mit Schwefelammonium, im Rohr in p-Phenylendiamin über (LERMONTOW). — $C_{12}H_{14}N_4.2HCl$. Goldglänzende Blättchen. — $C_{12}H_{14}N_4.2HCl.PtCl_4$. — $C_{12}H_{14}N_4.2HNO_3$. — $C_{12}H_{14}N_4.H_2SO_4$. Kaum löslich in Wasser.

Hydrazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{11}N_2(SO_3H) + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrazobenzoldisulfonsäure mit Wasser im Rohr auf 200—210° (LIMPRICHT, *B.* 11, 1048). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). In Wasser leicht löslich. — $K.C_{12}H_{11}N_2SO_3 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Leicht lösliche, gelbe Blätter. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Chlorid $C_{12}H_{11}N_2.SO_2.Cl$. Gelbe Blättchen (aus Aether). Schmilzt erst über 240°.

Hydrazobenzoldisulfonsäuren. 1. α-Säure $C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2 + 2H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen, concentrirten Lösung des Kaliumsalzes der α-Azobenzoldisulfonsäure mit Zinnchlorür (LIMPRICHT, *B.* 14, 1357). — Wasserhelle, stark glänzende Tafeln, die sich bei 200° färben und in höherer Temperatur verkohlen, ohne sich aufzublähen. Kaum löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — $K_2.C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Silbersalz ist ein weifser, krystallinischer Niederschlag, der von heifsem Wasser zersetzt wird.

2. m-Hydrazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Aus m-Azoxybenzoldisulfonsäure (BRUNNEMANN, *A.* 202, 344) oder m-Azobenzoldisulfonsäure und Zinnchlorür, mit Natron und Eisenvitriol oder mit Zinkstaub (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* 202, 337). — *Darstellung.* Man vermischt eine Lösung von m-azobenzoldisulfosaurem Salz mit einer sauren Zinnchlorürlösung. Die nach 1—2 Tagen ausgeschiedene Hydrazobenzoldisulfonsäure wird in Soda gelöst und durch HCl gefällt (MAHRENHOLTZ, GILBERT). — Monokline Prismen. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 22° 0,0791 g und bei 25° 0,0819 g wasserfreie Säure (B.). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Ist bei 175° wasserfrei. Verkohlt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Bleibt unverändert beim Behandeln mit Natriumamalgam, mit $(NH_4)_2S$ und beim Erhitzen mit $SnCl_2$ oder mit HJ auf 200°. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 230° in Benzidin und Schwefelsäure, wahrscheinlich unter vorheriger Bildung von Benzidinsulfonsäure. Giebt bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Diazoderivat. Brom wirkt substituirend. — Vielleicht ist diese Säure als Benzidindisulfonsäure (s. Benzidin) anzusprechen (G. SCHULTZ, *A.* 207, 314).

$Na_2.C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 + 3^1/_2H_2O$. Grofse, gelbliche monokline Prismen (B.). — $K_2.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$

monokline Prismen (M., G.). — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Monokline Prismen. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 9° 3,886 g wasserfreies Salz (B.). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Prismen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 26° 0,9648 g wasserfreies Salz (B.). — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Rhombische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., G.).

Die Darstellung eines **Chlorids** gelingt nicht (M., G.).

Amid $C_{12}H_{10}N_2(SO_2.NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Amids der m-Azobenzoldisulfonsäure (Schmelzp.: 295°) mit $SnCl_2$ (MAHRENHOLTZ, GILBERT). — Prismen.

Diazoderivat $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine kalt gehaltene wässrige Lösung von m-hydrazobenzoldisulfonsäurem Kalium. $C_{12}H_{12}N_2S_2O_6 + 2HNO_2 = C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + 2H_2O$ (BALENTINE, *A.* 202, 351). — Rhombische Tafeln. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem und in Alkohol. Verpufft bei 94—95°. Beim Erwärmen unter 90° entweicht Stickstoff, und es hinterbleibt ein braunes amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether und Alkalicarbonaten löst, wohl aber in kaustischen Alkalien. Ein ähnlicher Körper resultirt beim Erhitzen des Diazoderivates mit absolutem Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und p-Phenolsulfonsäure. Beim Erwärmen mit conc. Bromwasserstoffsäure entsteht eine Brombenzolsulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 14, 1359).

Hydrazobenzoltetrasulfonsäuren $C_{12}H_{12}N_2S_4O_{12} = [(SO_3H)_2.C_6H_3]_2.N_2H_2$. 1. α-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Azobenzoltetrasulfonsäure mit Zinnchlorür (REICHE, *A.* 203, 68). — Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure, in der Wärme, in Benzol-m-Disulfonsäure über. — $K_4.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 2H_2O$. Kleine Blätter; — $K_2.C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Röthliche Schuppen. — $Ba_2.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 7\frac{1}{2}H_2O$ (?). Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 4H_2O$. Körnig-krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

2. β-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Azobenzoltetrasulfonsäure mit Zinnchlorür (REICHE, *A.* 203, 72). — Das saure Kaliumsalz liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure diazobenzoldisulfonsaures Salz $C_6H_3N_2S_2O_6.K$. — $Ba_2.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 7\frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche Blätter.

3. m-Säure. *Bildung.* Durch 10 Minuten langes, starkes Erhitzen von m-Hydrazobenzoldisulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *B.* 14, 1543). — Brauner Syrup, aus dem sich, beim Stehen über H_2SO_4, zuweilen mikroskopische Krystalle abscheiden. Die Salze krystallisiren schwer; sie sind meistens leicht löslich in Wasser und und schwer in Alkohol. — $K_4.C_{12}H_8N_2S_4O_{12}$ (bei 150°). Gelbliche, kleine Nadeln. — $Ba_2.\bar{A} + 14H_2O$. Große Säulen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Ein saures Baryumsalz existirt nicht.

Dibromhydrazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}Br_2N_2S_2O_6 + H_2O = (C_6H_3Br.SO_3H)_2N_2H_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man übergießt je 5—10 g Hydrazobenzoldisulfonsäure mit der doppelten Menge Wasser und fügt tropfenweise Brom hinzu. Man filtrirt, ehe alle Säure gelöst ist, und verdunstet das Filtrat, wobei zunächst Tetrabromhydrazobenzoldisulfonsäure auskrystallisirt. Die Mutterlauge von diesen Krystallen wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (JORDAN, *A.* 202, 367). — Feine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 220° wird Silber abgeschieden und etwas AgBr gebildet. — $K_2.C_{12}H_8Br_2N_2S_2O_6 + H_2O$. Kleine, gelbliche Tafeln; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; — $K.C_{12}H_9N_2Br_2S_2O_6 + 2H_2O$. Aehnelt dem neutralen Salze. — $Ca.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 3H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 5H_2O$. Kleine Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, kaum löslich in Alkohol. — $Pb.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 4H_2O$. Kleine Blätter. — $Ag_2.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Prismen, leicht löslich in Wasser.

Ein **Chlorid** liess sich nicht darstellen (JORDAN).

Diazoderivat $C_{12}H_8Br_2N_4S_2O_8 + 2H_2O$ (?). *Darstellung.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine kalt gehaltene wässrige Lösung von Dibromhydrazobenzoldisulfonsäure (JORDAN). — Kleine, gelbe, rhombische Säulen. Verpufft bei 90°. Entwickelt beim Erhitzen mit Wasser Stickstoff.

Tetrabromhydrazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_8Br_4N_2S_2O_6 + 2H_2O$ und $+ 4H_2O$. *Bildung.* Siehe Dibromhydrazobenzoldisulfonsäure (JORDAN, *A.* 202, 361). — Krystallisirt bei rascher Abscheidung in Nadeln mit $2H_2O$ und beim langsamen Verdunsten in Tafeln mit $4H_2O$. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 70°. Giebt an Natriumamalgam kein Brom ab.

$NH_4.C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Krusten, sehr schwer löslich in Alkohol. — $K.C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Bei freiwilligem Verdunsten werden Pyramiden mit

$3H_2O$ erhalten. Fast unlöslich in Alkohol; — $K_2.C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6 + 3H_2O$. Prismen, zu Krust vereinigt. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca.C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6 + 4^1/_2H_2O$ Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Ba.C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6$ + $2H_2O$ und $6H_2O$. Prismen. — $Pb.C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6 + 6H_2O$. Warzen; leicht löslich in Wasser schwer in Alkohol. — $Ag_2.C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. Mikroskopische Tafeln; kaum löslich in Wasser. Aus der Lösung in heißer, verdünnter Salpetersäure krystallisirt das Salz $Ag.C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6 + 1^1/_2H_2O$ in kleinen Säulen. — Das neutrale Salz liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 200° AgBr und Dibromhydrazobenzolsulfonsäure.

Ein **Chlorid** der Säure konnte nicht dargestellt werden.

Diazoderivat $C_{12}H_6Br_4N_4S_2O_8$ (?). *Darstellung.* Durch Einleiten von HNO_2 in eine kalte, wässrige Lösung der Säure. — Kleine gelbe Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Hydrazoäthylphenyl $C_6H_5.NH.NH.C_2H_5$, siehe Aethylphenylhydrazin (S. 997).

2. Hydrazotoluol $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CH_3$.

1. o-Hydrazotoluol. *Bildung.* Aus o-Azotoluol und Natriumamalgam (PETRIEW *B.* 6, 557). — Blättchen. Schmelzp.: 165°. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Toluidin und Azotoluol. Wird von Salzsäure in ein isomeres Tolidin (Schmelzp.: 128°) übergeführt. Leitet man Cl_2O-gas in eine ätherische Lösung von o-Hydrazotoluol, so entsteht ein anderes Tolidin (Schmelzp.: 112°) und daneben zuweilen ein ziegelrothes Pulver $C_{14}H_{16}N_2Cl_2O$ — Hydrazotoluol oxydirt sich an der Luft zu Azotoluol. Von salpetriger Säure wird es zu Azoxytoluol oxydirt.

o-Hydrazotoluoldisulfonsäure $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen einer concentrirten Lösung von o-Azotoluoldisulfonsäure mit Zinnchlorür (NEALE, *A.* 203, 76). — Krystallpulver. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 18° 0,2260 g wasserfreie Säure. Wird von Oxydationsmitteln, namentlich in alkalischer Lösung, rasch in Azotoluoldisulfonsäure übergeführt.

$K_2.C_{14}H_{14}N_2S_2O_6$. — $Ca.\bar{A} + 3^1/_2H_2O$. Leicht lösliche, monokline Prismen. — $Ba\bar{A} + 5H_2O$. Sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle. — $Pb.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Leicht lösliche, kleine Krystalle.

Ein **Chlorid** konnte nicht dargestellt werden.

2. m-Hydrazotoluol. *Bildung.* Aus m-Azotoluol und alkoholischem Schwefelammonium (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1626; BARSILOWSKY, *A.* 207, 116). — Flüssig, sehr leicht löslich in Alkohol. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. Geht durch verdünnte Schwefelsäure sofort in ein isomeres Tolidin $(C_7H_6.NH_2)_2$ über.

3. p-Hydrazotoluol. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Azotoluol oder p-Azoxytoluol mit alkoholischem Schwefelammonium in geschlossenem Gefäße auf 100° (MELMS, *B.* 3, 553; vrgl. WERIGO, *J.* 1864, 527). — Große Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 124°. Zerfällt beim Erhitzen in Toluidin und Azotoluol. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Oxydirt sich an der Luft und namentlich in alkoholischer Lösung sehr leicht zu Azotoluol. Mineralsäuren (HCl, H_2SO_4) bewirken hauptsächlich Spaltung in Toluidin und Azotoluol, auch durch schweflige Säure wird nur eine kleine Menge Hydrazotoluol in eine isomere, zweisäurige Base umgewandelt (?).

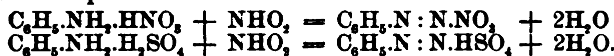
Diamidohydrazotoluol (Hydrazotoluidin) $C_{14}H_{18}N_4 = (CH_3.C_6H_3.NH_2)_2N_2H_2$. *Bildung.* Aus Diamido-p-Azoxytoluol und Natriumamalgam, neben Diamidoazotoluol (BUCKNEY, *B.* 11, 1453). — Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem. Oxydirt sich in Lösung sehr leicht zu Diamidoazotoluol.

Isomeres p-Hydrazotoluol (?). *Bildung.* Entsteht aus dem isomeren p-Azotoluol (S. 978) beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium (BARSILOWSKY *Ж.* 11, 63; *A.* 207, 107). — Blättchen. Schmelzp.: 171—172°. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Verbindungen. Das Oxalat $(C_{14}H_{16}N_2)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$ ist beständiger. Es ist krystallinisch, wenig löslich in Wasser reichlich in warmem Alkohol. — Chloracetyl liefert ein krystallinisches Produkt $C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_2N_2$.

XVII. Diazoderivate $C_nH_{2n-7}.N.N.\overset{I}{R}$.

GRIESS fand, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Salz eines aromatischen Amidoderivates (d. h. eines solchen, welches die NH_2-Gruppe im aromatischen Kerne enthält) ein Stickstoffatom an die Stelle von 3 Wasserstoffatomen tr

wei Wasserstoffatome liefert hierbei die NH_2-Gruppe, das dritte Wasserstoffatom liefert ie mit dem Amidokörper verbundene Säure.



$$C_6H_5.NH_2.HNO_3 + NHO_2 = C_6H_5.N:N.NO_3 + 2H_2O$$
$$C_6H_5.NH_2.H_2SO_4 + NHO_2 = C_6H_5.N:N.HSO_4 + 2H_2O.$$

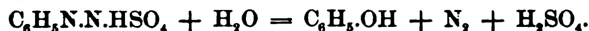
KEKULÉ nimmt in den Diazosalzen nur dreiwerthigen Stickstoff an: $C_6H_5.\overset{III}{N}:\overset{III}{N}.R$, während BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit*, p. 272 und *B.* 8, 51) den Stickstoff des aromatischen Amins fünfwerthig annimmt: $C_6H_5.\overset{V}{N}H_3(NO_3) + HNO_2 = C_6H_5.\overset{V}{N}{\equiv N \atop NO_3} + 2H_2O$. (Vergl. STRECKER, *B.* 4, 786; ERLENMEYER, *B.* 7, 1110).

Die erhaltenen Salze sind wenig beständig, zeichnen sich aber durch eine große Beweglichkeit des Moleküls aus. Unter dem Einflusse der verschiedensten Reagenzien erfolgen Umwandlungen, bei denen meist die beiden Stickstoffatome frei entweichen. Durch eine Reihe meisterhaft durchgeführter Untersuchungen zeigte GRIESS, wie man die Diazoderivate benutzen kann, um in Amidokörpern (und daher natürlich auch in Nitrokörpern) die NH_2- (resp. NO_2-) Gruppe durch H, HO, Cl, Br, J und Fl zu vertreten.

Die Diazokörper verbinden sich mit Basen und mit Säuren. Aus diesen Verbindungen können die freien Diazoderivate erhalten werden, dieselben sind aber noch weit unbeständiger als die Salze. (Vrgl. übrigens Diazoderivate der Sulfonsäuren). Zu sämmtlichen Umwandlungen der Diazoderivate dienen die Verbindungen der Letzteren mit Säuren. Man erhält sie, indem man den Amidokörper mit 1 Mol. der Säure (für gewöhnlich Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2) übergießt und in das mit Eis gekühlte, breiige Gemenge so lange salpetrige Säure einleitet (bereitet aus As_2O_3 und Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,35), bis Lösung erfolgt. Man filtrirt von etwas harzartigem Zersetzungsprodukte ab und fällt die Lösung mit Alkohol und Aether. So werden Salpetersäureverbindungen der Diazokörper erhalten, bei deren Umwandlungen natürlich jedesmal Salpetersäure auftritt, deren Gegenwart häufig sekundäre Zersetzungen bewirkt. Man verschafft sich daher lieber Sulfate, zu deren Darstellung es genügt, die Lösung des salpetersauren Diazosalzes, vor dem Fällen mit Alkohol und Aether, mit (1 Mol.) verdünnter Schwefelsäure zu versetzen. Giebt man nun Alkohol und Aether hinzu, so fällt das schwefelsaure Salz (ölig) nieder. Es wird abgehoben, mit Aetheralkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Handelt es sich blos um Spaltungsprodukte der Diazokörpers (z. B. Austausch der NH_2-Gruppe eines Amidoderivates gegen OH, Br oder J), so ist die Reindarstellung des Diazokörpers überflüssig. Man löst dann das Amin in (2 Aequiv.) verdünnter Schwefelsäure und giebt allmählich 1 Mol. Kaliumnitrit, in wässriger Lösung, hinzu (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 1074). Für die im Nachfolgenden zu beschreibenden Reaktionen werden ausschließlich Säureverbindungen der Diazokörper verwendet. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Sie explodiren heftig durch den Schlag oder beim Erhitzen (die salpetersauren Verbindungen mehr als die schwefelsauren).

1. Austausch von NH_2 gegen OH. Beim Kochen der Diazosalze mit Wasser werden Phenole gebildet.



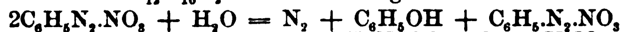
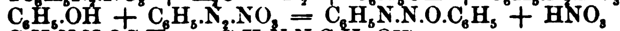
$$C_6H_5N.N.HSO_4 + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + H_2SO_4.$$

Zerlegt man ein Diazosalz mit Barymcarbonat, so ist die Zersetzung eine ähnliche, nur tritt das gebildete Phenol sofort in Wechselwirkung mit 1 oder 2 Mol. noch nicht zerlegten Diazosalzes.




$$2C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O = C_{12}H_{10}N_2O + 2HNO_3 + N_2 \text{ und}$$
$$3C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O = C_{18}H_{14}N_4O + 3HNO_3 + N_2$$

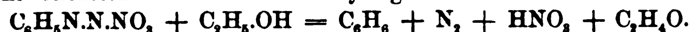
Das Oxyazobenzol $C_{12}H_{10}N_2O$ ensteht in folgender Weise:


$$2C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = N_2 + C_6H_5OH + C_6H_5.N_2.NO_3$$
$$C_6H_5.OH + C_6H_5.N_2.NO_3 = C_6H_5N.N.O.C_6H_5 + HNO_3$$
$$C_6H_5N:N.OC_6H_5 = C_6H_5N:N.C_6H_4(OH).$$

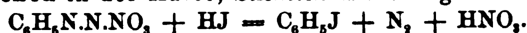
Aehnlich wirkt Kalilösung, während mit NH_3 Diazoamidobenzol und ein Körper $C_{12}H_{13}N_5O$ entstehen. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mit Diazobenzolsulfat Phenoldisulfonsäure.

2. Austausch von NH_2 gegen H. Man kocht das Diazosalz mit absolutem Alkohol. Es entweicht Stickstoff und es wird Aldehyd gebildet.



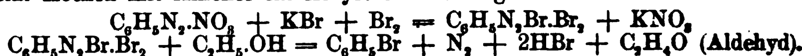
$$C_6H_5N.N.NO_3 + C_2H_5.OH = C_6H_6 + N_2 + HNO_3 + C_2H_4O.$$

3. Austausch von NH_2 gegen J. Die Diazosalze entwickeln mit Jodwasserstoffsäure (oder KJ), schon in der Kälte, Stickstoff und erzeugen ein Alkyljodür.



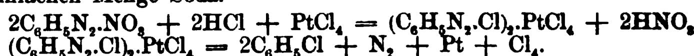
$$C_6H_5N.N.NO_3 + HJ = C_6H_5J + N_2 + HNO_3.$$

4. Austausch von NH_2 gegen Br. Conc. Brom- oder Chlorwasserstoffsäure wirkt weit schwerer auf Diazosalze ein als HJ. Sicherer ist es, die Lösung des Diazosalz mit HBr (oder KBr) und Bromwasser zu versetzen. Es fällt dann ein Superbromid au das beim Kochen mit Alkohol ein Alkylbromid erzeugt.



$$C_6H_5N_2.NO_3 + KBr + Br_2 = C_6H_5N_2Br.Br_2 + KNO_3$$
$$C_6H_5N_2Br.Br_2 + C_2H_5.OH = C_6H_5Br + N_2 + 2HBr + C_2H_4O \text{ (Aldehyd).}$$

5. Austausch von NH_2 gegen Cl. Man fällt die Lösung des Diazosalzes mi Platinchlorid, Salzsäure und Alkohol. Den scharf getrockneten Niederschlag glüht ma mit der zehnfachen Menge Soda.



$$2C_6H_5N_2.NO_3 + 2HCl + PtCl_4 = (C_6H_5N_2.Cl)_2.PtCl_4 + 2HNO_3$$
$$(C_6H_5N_2.Cl)_2.PtCl_4 = 2C_6H_5Cl + N_2 + Pt + Cl_4.$$

6. Diazoimide $C_nH_{2n-7}N_3$. Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf di Superbromide der Diazokörper werden die 3 Bromatome gegen 1 Atom Stickstoff ausge tauscht. $C_6H_5N_2Br.Br_2 + NH_3 = C_6H_5.N\langle{}^{N}_{N}$. Nascirender Wasserstoff spaltet die Diazo amide in Ammoniak und Anilin u. s. w. $C_6H_5.N\langle{}^{N}_{N} + H_8 = C_6H_5.NH_2 + 2NH_3$.

Die Diazokörper verbinden sich direkt mit aromatischen Amidoderivaten zu Diazoamidoverbindungen:



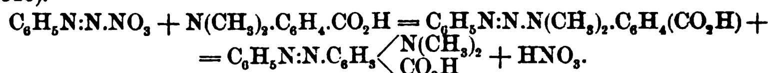
$$C_6H_5N{:}N.NO_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5N{:}N.NH(C_6H_5) + HNO_3.$$

Lässt man indessen das Salz eines aromatischen Amins auf Diazosalze einwirken, so bildet sich eine Amidoazoverbindung:



$$C_6H_5N_2.NO_3 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_5N_2.C_6H_4(NH_2) + HNO_3 + HCl.$$

Auch mit sekundären und tertiären Aminen verbinden sich die Diazokörper, wobei gleichfalls, infolge molekularer Umlagerung, Amidoazoverbindungen entstehen (GRIESS, *B.* 10, 525).



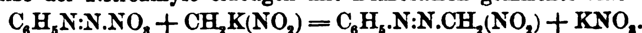
$$C_6H_5N{:}N.NO_3 + N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H = C_6H_5N{:}N.N(CH_3)_2.C_6H_4(CO_2H) +$$
$$= C_6H_5N{:}N.C_6H_3\langle{}^{N(CH_3)_2}_{CO_2H} + HNO_3.$$

Mit Aminen der Fettreihe verbinden sich die Diazosalze ohne Umlagerung:



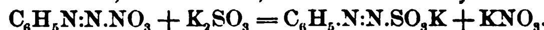
$$C_6H_5N{:}N.NO_3 + NH(CH_3)_2 = C_6H_5N : N.N(CH_3)_2 + HNO_3$$

Die Kaliumsalze der Nitroalkyle erzeugen mit Diazosalzen gemischte Azokörper:



$$C_6H_5N{:}N.NO_3 + CH_2K(NO_2) = C_6H_5.N{:}N.CH_2(NO_2) + KNO_3.$$

Freie schwefelige Säure erzeugt, in der Kälte, mit Diazobenzolsalzen Phenylbenzolsulfid $C_6H_5.N_2H_2.(C_6H_5.SO_2)$ (s. Phenylhydrazin) und beim Kochen, in Gegenwart von Alkohol, Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe. — Bei der Einwirkung von neutralem Alkalisulfit auf ein Diazosalz, in der Kälte, entsteht ein Diazosulfonsäuresalz:



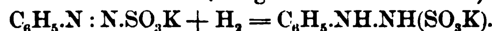
$$C_6H_5N{:}N.NO_3 + K_2SO_3 = C_6H_5.N{:}N.SO_3K + KNO_3.$$

Wendet man aber Disulfite an und lässt die Temperatur über 20—25° steigen, so bildet sich ein Hydrazinsulfonsäuresalz:



$$C_6H_5N_2.NO_3 + 2KHSO_3 + H_2O = C_6H_5.NH.NH(SO_3K) + KHSO_4 + HNO_3.$$

Ebenso wirken andere Reduktionsmittel (Essigsäure und Zinkstaub):



$$C_6H_5.N : N.SO_3K + H_2 = C_6H_5.NH.NH(SO_3K).$$

Das Verhalten der Hydrazinderivate gegen FEHLING'sche Lösung giebt eine empfindlich Reaktion auf Diazokörper ab (s. Phenylhydrazin S. 995).

Litteratur: GRIESS, *A.* 137, 39. — Constitution der Diazokörper: KEKULÉ *Lehrb. d. organ. Chemie*, 2, 703.

1. Diazobenzol $C_6H_5.N{:}N(OH)$. Das freie Diazobenzol kann aus der Kaliumverbindun durch Essigsäure abgeschieden werden. Es ist ein dickes, gelbes Oel, von aromatische Geruche, das sich sofort, unter Stickgasentwickelung und Abscheidung einer zähe braunrothen Substanz, zersetzt. Die meisten Reaktionen des Diazobenzols sind oben a geführt worden. Außerdem wurden folgende Umwandlungen beobachtet.

Beim Behandeln von Diazobenzolnitrat mit Baryumcarbonat und Wasser wird ein G menge von Oxyazobenzol $C_{12}H_{10}N_2O$ und **Phenolbidiazobenzol** $C_{18}H_{14}N_4O$ abgeschiede Kalter Alkohol zieht das Oxyazobenzol aus und hinterlässt das Phenolbidiazobenz Man reinigt Letzteres durch Lösen in verd. Kalilauge und fällen mit HCl. Es krystallis aus kochendem Alkohol in gelb- oder rothbraunen Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 13 Ziemlich leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol, nur spurenweise löslich

Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Verpuffung. Neutral. Löst sich zwar in verd. Kalilauge, aber sehr wenig in NH_3 und gar nicht in kohlensauren Alkalien. Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in Anilin und (a)-m-Diamidophenol (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 752).

Bei der Zerlegung von Diazobenzolnitrat mit Pottaschelösung entsteht wesentlich Phenolbidiazobenzol, neben einer rothbraunen, amorphen Substanz $C_{24}H_{18}N_2O$, die sich nicht in verd. Kalilauge löst. Dieselbe Substanz wird auch bei der Einwirkung von verd. Kalilauge auf Diazobenzolnitrat erhalten, während mit alkoholischer Kalilösung, neben dem rothbraunen Körper, noch Benzol und Diphenyl $(C_6H_5)_2$ entstehen (GRIESS). P. FRANKLAND, (*Soc.* 37, 752) erhielt beim Neutralisiren einer Lösung von salzsaurem Diazobenzol mit Natron, aufser Phenolbidiazobenzol, einen in Alkalien unlöslichen Körper $C_{24}H_{22}N_5O$, der sich aus kochendem Alkohol in mikroskopischen Krystallen abschied.

Verdünntes wässriges Ammoniak scheidet aus Diazobenzolnitrat ein Gemenge von Diazoamidobenzol $C_{12}H_{11}N_3$ und dem braunrothen Körper $C_{24}H_{18}N_2O$ ab. Gießt man aber eine gesättigte wässrige Lösung von Diazobenzolnitrat in Ammoniak vom spec. Gew. = 0,88, so entsteht, aufser Diazoamidobenzol und dem Körper $C_{24}H_{18}N_2O$, noch eine Verbindung $C_{12}H_{13}N_5O$, die im NH_3 gelöst bleibt und daraus beim freiwilligen Verdunsten in gelben Prismen krystallisirt. Diese Verbindung ist noch viel explosibler als das Diazobenzolnitrat. Sie ist unlöslich in Wasser und kalten verd. Säuren, wird aber beim Kochen mit Säuren in Anilin, Phenol und Stickstoff zerlegt. $C_{12}H_{13}N_5O = C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.OH + N_4$. Sie löst sich in verdünnter Kalilauge; die Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. Die Bildung des Körpers $C_{12}H_{13}N_5O$ erfolgt nach der Gleichung: $2C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O + NH_3 = C_{12}H_{13}N_5O + 2HNO_3$.

Trocknes Diazobenzolsilber explodirt heftig beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoffgas. Lässt man H_2S auf das in Wasser vertheilte Silbersalz einwirken, so entstehen Ag_2S und freies Diabenzol. Bei gleicher Behandlung des in Wasser vertheilten Diazobenzolgolddoppelsalzes bildet sich wahrscheinlich Phenylsulfid. $2C_6H_5N_2.NO_3 + H_2S = (C_6H_5)_2S + 2HNO_3 + 4N$. Dasselbe Phenylsulfid (?) entsteht aus Diazobenzolsulfat und Schwefelkaliumlösung. Alkyljodüre wirken auf Diazobensalze ein unter Bildung von Jodbenzol (KEKULÉ): $C_6H_5N_2.HSO_4 + CH_3J = C_6H_5J + N_2 + CH_3.HSO_4$.

Vermischt man eine wässerige Lösung von Diazobenzolnitrat mit wässriger Blutlaugensalzlösung, bis die Lösung eine bleibend grüne Farbe angenommen hat, so erhält man einen Niederschlag, bestehend aus einem braunrothen Oel, Azobenzol und einer Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ (GRIESS, *B.* 9, 132). Man filtrirt den Niederschlag ab, presst ihn ab und löst ihn in kochendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst der Körper $C_{18}H_{14}N_2$. Das Filtrat verdunstet man auf dem Wasserbade und destillirt den Rückstand mit Wasser. Es verflüchtigt sich Azobzenol, während das braunrothe Oel zurückbleibt. — Der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ krystallisirt in sehr kleinen, gelben Blättchen. Schmelzp.: 150°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem, unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Aether und in conc. Schwefelsäure. Indifferent. Lässt sich fast unzersetzt verflüchtigen.

Metallsalze des Diazobenzols $C_6H_5N_2.OK$. *Bildung.* Man trägt Diazobenzolnitrat in überschüssige, äußerst conc. Kalilauge ein. Nach genügender Concentration auf dem Wasserbade wird die feste Masse zwischen porösen Steinen abgepresst und dann mit absol. Alkohol behandelt, wodurch das Diazosalz in Lösung geht. — Blättchen, verpufft schwach über 130° erhitzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zieht begierig Kohlensäure an. — Das Baryumsalz, aus dem Kaliumsalz und $BaCl_2$ bereitet, ist krystallinisch und löst sich in viel Wasser. — $(C_6H_5N_2.O)_2Hg$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und $HgCl_2$. — Weifser, amorpher Niederschlag. Sehr beständig. — $C_6H_5N_2.OAg$. Graulichweifser, unlöslicher Niederschlag. Sehr beständig. Verpufft in höherer Temperatur sehr heftig.

Säurederivate des Diazobenzols. $C_6H_5N_2.Cl$. *Bildung.* Beim Schütteln des Bromids mit AgCl. — $(C_6H_5N_2Cl)_2.PtCl_4$. *Bildung.* Beim Fällen eines Diazosalzes mit salpetersäurehaltigem Platinchlorid. — Gelbe Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_6H_5N_2Cl.AuCl_3$. Krystallisirt aus warmem Alkohol in goldglänzenden Blättchen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol vollständig. — $C_6H_5N_2Br$. *Darstellung.* Eine ätherische Lösung von Diazoamidobenzol wird mit ätherischer Bromlösung vermischt. $C_6H_5N_2.NH(C_6H_5) + 6Br = C_6H_5N_2.Br + C_6H_2Br_3.NH_2 + 2HBr$. Das Tribromanilin bleibt bei dieser Reaktion im Aether gelöst. — Perlmutterglänzende Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Sehr unbeständig im trocknen Zustande. — Perbromid $C_6H_5N_2Br.Br_2$. *Bildung.* Aus Diazobenzolsalzen oder der Sulfonsäure $C_6H_5.N_2SO_3K$ mit Brom und HBr. — *Darstellung.* Beim Versetzen einer Lösung von Diazobenzolnitrat mit HBr (oder KBr) und Bromwasser fällt das Perbromid als ein rothbraunes Oel nieder, das, nach dem Waschen mit Aether, bald krystallinisch erstarrt. — Grofse gelbe Blätter, unlöslich in Wasser und Aether,

ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Im trocknen Zustande sehr beständig. Verpufft nur schwach beim Erhitzen. Zersetzt sich rasch in Gegenwart von Wasser, Alkohol, Aether. Geht durch anhaltendes Behandeln mit Aether in das Bromid $C_6H_5N_2Br$ über. Schweflige Säure erzeugt HBr und Diazobenzolsulfat. — $C_6H_5N_2.NO_3$. Lange Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Explodirt, im trocknen Zustande, bei gelindem Erhitzen weit heftiger als Knallquecksilber. — $C_6H_5N_2.HSO_4$. *Darstellung.* Die Lösung des Diazobenzolnitrats wird mit (1 Mol.) verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann das dreifache Vol. starken Alkohols und schliefslich genügend Aether zugegeben. Man reinigt durch Lösen der öligen Fällung in dem dreifachen Vol. Alkohols und Fällen mit Aether. — Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in verd. Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfliefslich. Verpufft bei etwa 100°. Beständiger als das salpetersaure Salz. — **Chromsaures Salz.** Explosiv (GRIESS, CARO, *J.* 1867, 915).

Cyanid $C_8H_6N_4 = C_6H_5N_2.CN + HCN$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer kalten, wässrigen Lösung eines Diazobenzolsalzes in gut gekühlte, wässrige Cyankaliumlösung (GABRIEL, *B.* 12, 1638). — Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 69°. Sehr leicht zersetzbar. Giebt beim Kochen mit Wasser Blausäure ab und verharzt. — $(C_6H_5N_2)_3.H_3FeCy_6$; — $(C_6H_5N_2).HFe(NO)Cy_5 + H_2O$ (GRIESS, *B.* 12, 2120).

Pikrat $C_6H_5N_2.O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Vermischen der wässrigen Lösung von Diazobenzolnitrat und Natriumpikrat (BAYER, JAEGER, *B.* 8, 984). — Gelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Diazobenzolkaliumsulfit $C_6H_5N_2.SO_3K$. *Bildung.* Man trägt Diazobenzolnitrat in eine kaltgehaltene, schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit ein und fällt mit Kalilauge (E. FISCHER, *A.* 190, 73). — Gelbe Krystalle, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Giebt mit Bromwasser ziemlich glatt Tribromphenol. Trägt man aber in eine gesättigte, wässrige, auf 30° abgekühlte Lösung des Kaliumsalzes eine Lösung von Brom in HBr ein, so scheidet sich Diazobenzolsuperbromid aus (E. FISCHER, *A.* 199, 304). $C_6H_5N_2SO_3K + 4Br + H_2O = C_6H_5N_2Br_3 + KHSO_4 + HBr$. Wird von Reduktionsmitteln (SO_2 oder Essigsäure und Zinkstaub) in phenylhydrazinsulfonsaures Kali $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K$ übergeführt.

Benzolsulfinsaures Diazobenzol $C_6H_5N_2.SO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Diazobenzolnitrat oder aus Phenylbenzolsulfazid $C_6H_5.N_2H_2(SO_2.C_6H_5)$ und HgO (KÖNIGS, *B.* 10, 1532). — Rothgelbe, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 75—76°. Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Giebt beim Kochen mit Wasser Phenol und Stickstoff. Wird in der Kälte von conc. HCl, HNO_3 oder Kalilauge nicht angegriffen. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung, in Phenylbenzolsulfazid $C_6H_5N_2H_2(SO_2.C_6H_5)$ (s. Phenylhydrazin) über.

Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$. *Bildung.* Man trägt Diazobenzolperbromid in wässriges Ammoniak ein und destillirt das gefällte braune Oel mit Wasser. Man erwärmt Nitrosophenylhydrazin mit verd., wässriger Kalilauge (E. FISCHER, *A.* 190, 92). $C_6H_5.N_2H_2(NO) = C_6H_5N_3 + H_2O$. Zu einem Gemisch von Diazobenzolsulfat und salzsaurem Hydroxylamin wird Soda gesetzt (FISCHER). $C_6H_5.N_2.OH + NH_2.OH = C_6H_5N_3 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Rohes salzsaures Phenylhydrazin wird in 15 Thln. H_2O gelöst und zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung allmählich überschüssiges Natriumnitrit hinzugegeben. Man erhitzt dann die Lösung am Kühler langsam zum Sieden, bis die Gasentwickelung aufhört, extrahirt mit Aether und reinigt das Diazobenzolimid durch Destillation mit Wasser (FISCHER). — Blassgelbes Oel, von betäubendem, aromatisch-ammoniakalischem Geruch. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Lässt sich im Vacuum vollständig verflüchtigen, explodirt aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Conc. Salzsäure und Kalilauge sind ohne Einwirkung. Wird von Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, in NH_3 und Anilin gespalten.

Substitutionsprodukte des Diazobenzols: GRIESS, *J.* 1866, 451.

p-Chlordiazobenzol $C_6H_4Cl.N_2.OH$. Citronengelber Niederschlag. — $(C_6H_4Cl.N_2.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_4Cl.N_2.Br.Br_2$. Gelbe Prismen. — $C_6H_4Cl.N_2.NO_3$.

p-Chlordiazobenzolimid $C_6H_4Cl.N_3$. Leicht schmelzbare Krystalle.

Dichlordiazobenzol (aus m-Dichloranilin?). $(C_6H_3Cl_2.N_2Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_3Cl_2.N_2.Br_3$. — $C_6H_3Cl_2.N_2.NO_3$.

m-Bromdiazobenzolperbromid $C_6H_4Br.N_2.Br_3$ (WURSTER, *A.* 176, 173).

p-Bromdiazobenzol $C_6H_4Br.N_2.OH$. Hellgelbe Nadeln. — $C_6H_4BrN_2.OK$. — $C_6H_4Br.N_2.OAg$. — $(C_6H_4Br.N_2.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_4Br.N_2Cl.AuCl_3$. — $C_6H_4Br.N_2.Br$. *Bildung.* Aus dem Sulfat und $BaCl_2$ oder durch Zusatz von ätherischer Bromlösung zu einer Lösung von Diazoamidobrombenzol $C_6H_4Br.N_2.NH(C_6H_4Br)$. — Schuppen. — $C_6H_4Br.N_2.Br_3$. Orangegelbe, monokline

samen. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. — $C_6H_4Br.N_2.NO_3$. Schuppen oder Säulen. — $C_6H_4Br.N_2.HSO_4$.

p-Bromdiazobenzolimid $C_6H_4Br.N_3$. Schuppen. Schmelzp.: 20°.

Cyanid $C_8H_5BrN_4 = C_6H_4Br.N_2.CN + HCN$. *Bildung.* Aus p-Bromdiazobenzolnitrat und Cyankaliumlösung (GABRIEL, *B.* 12, 1638). — Rothbraun, körnig-krystallinisch. Schmelzp.: 127,5°.

Dibromdiazobenzol (Derivate des m-Dibromanilins) $(C_6H_3Br_2.N_2.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_3Br_2N_2.Br_3$. — $C_6H_3Br_2.N_2.NO_3$. Prismen.

Dibromdiazobenzolimid $C_6H_3Br_2.N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in Aether.

p-Joddiazobenzol $C_6H_4J.N_2.OH$. Gelber Niederschlag. — $(C_6H_4JN_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. — $C_6H_4JN_2.Br_3$. — $C_6H_4JN_2.NO_3$. — $C_6H_4JN_2.HSO_4$.

Joddiazobenzolimid $C_6H_4J.N_3$. Gelblich weiſse Krystalle, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Cyandiazobenzol s. Nitril der m-Amidobenzoësäure.

Nitrodiazobenzol $C_6H_4(NO_2).N_2.OH$. 1. m-Derivat $C_6H_4(NO_2)N_2.NO_3$. Würfelähnliche Säulchen.

m-Nitrodiazobenzolimid $C_6H_4(NO_2)N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 52°.

2. m-Derivat $(C_6H_4(NO_2).N_2.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_4(NO_2)N_2.Br_3$. — $C_6H_4(NO_2)N_2.NO_3$. Lange Nadeln.

p-Nitrodiazobenzolimid. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in heiſsem Alkohol und in Aether.

8. **p-Diazotoluol** $CH_3.C_6H_4.N_2.OH$. $(C_7H_7N_2Cl)_2.PtCl_4$. — $C_7H_7N_2.Br_3$. Krystallinisch. $C_7H_7N_2.NO_3$. Nadeln. — $C_7H_7N_2.HSO_4$. Nadeln oder Prismen (GRIESS, *J.* 1866, 458).

Cyanid $C_9H_8N_4 = C_7H_7N_2.CN.HCN$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolsalz und Cyankaliumlösung (GABRIEL, *B.* 12, 1638). — Rothgelbe Blättchen und Nadeln. Schmelzp.: 77,5°.

XVIII. Diazoderivate der Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonsäuren der aromatischen Amine entstehen indifferente Diazokörper, im freien Zustande, $C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{SO_3H} + NHO_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. Dieselbe sind fest, unlöslich in Aether, explodiren im trocknen Zustande beim Erhitzen oder durch Schlagen. Von den Diazokörpern der Amine unterscheiden sich die Diazokörper der Sulfonsäuren durch ihre Unfähigkeit sich mit Säuren zu verbinden. Im Verhalten gegen Wasser und Alkohol stimmen sie aber mit den Diazoderivaten der Basen überein. $C_6H_4\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N + H_2O = C_6H_4\langle{}^{OH}_{SO_3H} + N_2$. — $C_6H_4\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_3H + N_2 + C_2H_4O$ (Aldehyd). Von conc. Bromwasserstoffsäure werden sie, beim Kochen, in gebromte Sulfonsäuren übergeführt. $C_6H_3Br\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N + HBr = N_2 + C_6H_3Br_2(SO_3H)$. — (SCHMIDT, *B*, 120, 138; LIMPRICHT, *B.* 10, 1535).

1. **Diazobenzolsulfonsäuren** (Benzolsulfondiazid) $C_6H_4\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$.

1. m-Säure. *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure in mit Wasser angerührte m-Anilinsulfonsäure (BERNDSEN, *A.* 177, 88). — Kleine, röthlichgelbe Säulen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich damit stürmisch bei 60°. Kochender absoluter Alkohol ist ohne Wirkung. Die trockene Säure verpufft heftig beim Erhitzen.

2. p-Säure. *Bildung.* Aus p-Anilinsulfonsäure und salpetriger Säure (SCHMITT, *A.* 120, 144). — *Darstellung.* p-Anilinsulfonsäure wird in mäſsig verd. Natronlauge gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und das Gemisch in überschüssige, kalte, verd. H_2SO_4 eingetragen (E. FISCHER, *A.* 190, 76). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Wasser von 60—70°. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Phenolsulfonsäure ein. Unlöslich in Alkohol; beim Kochen mit Alkohol entsteht Benzolsulfonsäure. Gasförmiges Ammoniak zerlegt die feste Diazobenzolsulfonsäure unter Explosion. Wird von PCl_5 bei 0° nicht angegriffen (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 263).

Diazobenzoldisulfonsäuren $SO_3H.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{SO_3}>N$.

1. Derivat der Anilin-o-Disulfonsäure. Die freie Säure ist sehr unbeständig (DREBES, *B.* 9, 553). Leichter lassen sich die Salze darstellen, indem man in eiskalte, wässrige Lösungen der sauren Salze der Anilin-o-Disulfonsäure salpetrige Säure einleitet (ZANDER, *A.* 198, 24). — Beim Kochen des Kaliumsalzes mit absolutem Alkohol entsteht Phenetoldisulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3(SO_3H)_2$.

$K.C_6H_3N_2S_2O_6$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht zersetzliche Nadeln.

2. Derivat der α-Anilin-m-Disulfonsäure. *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von α-Anilin-m-Disulfonsäure und fällt mit Aether (HEINZELMANN, *A.* 188, 174). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; die Lösungen zersetzen sich erst beim Erwärmen. Verkohlt beim Erhitzen ohne Verpuffung. Durch Natronlauge oder $BaCO_3$ tritt Zersetzung ein. Es lassen sich aber doch Salze dieser einbasischen Säure darstellen, wenn man in die wässrige Lösung der sauren Salze von α-Anilin-m-Disulfonsäure salpetrige Säure einleitet und dann mit Alkohol fällt. Dieselben Salze entstehen auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die neutralen Salze der Anilindisulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 190, 223). $C_6H_3(NH_2)(SO_3K)_2 + 2HNO_2 = C_6H_3N_2(SO_3)SO_3K + KNO_2 + 2H_2O$. — $NH_4.C_6H_3N_2(SO_3)_2$. Feine Nadeln. — $K.C_6H_3N_2(SO_3)_2$. Röthliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische vierseitige Tafeln — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Flache mikroskopische Säulen.

3. Derivat der β-Anilin-m-Sulfonsäure. *Darstellung.* Wie bei dem Derivat aus α-Anilin-m-Disulfonsäure (HEINZELMANN; ZANDER, *A.* 198, 5). — Kleine Warzen. — $NH_4.C_6H_3N_2S_2O_6$ (Z.). — $K.\bar{A}$. Feine mikroskopische Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze, klinorhombische Säulen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine mikroskopische Nadeln.

Bromdiazobenzolsulfonsäure $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{SO_3}>N$. *Bildung.* Aus p-Bromanilinsulfonsäure ($NH_2 : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4$) und salpetriger Säure, bei Gegenwart von Alkohol (BORNS, *A.* 187, 371). — Kleine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Zersetzt sich durch den Schlag oder beim Erhitzen. Beim Erhitzen mit conc. HBr entsteht p-Dibrombenzolsulfonsäure und beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, m-Brombenzolsulfonsäure.

Bromdiazobenzoldisulfonsäure $SO_3H.C_6H_2Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{SO_3}>N$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässrigen Lösung von (s-)o-Bromanilin-m-Disulfonsäure ($NH_2 : Br : SO_3H : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6$) mit salpetriger Säure (ZANDER, *A.* 198, 15). — Mikroskopische Tafeln. Explodirt nicht durch den Schlag. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $K.C_6H_2BrN_2S_2O_6 + 3H_2O$. Wird direkt aus dem Kaliumsalz der Bromanilindisulfonsäure dargestellt.

Dibromdiazobenzolsulfonsäure $C_6H_2Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{SO_3}>N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Dibrom-p-Anilinsulfonsäure ($NH_2 : Br : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4 : 6$) (SCHMITT, *A.* 120, 156). — Gelblich-weiße Schüppchen von sehr bitterem Geschmack. Zersetzt sich erst über 100° unter Verpuffung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Beim Kochen mit Wasser erhält man Dibromphenolsulfonsäure. Durch Erhitzen mit Alkohol, unter Druck, entsteht Dibrombenzolsulfonsäure.

Dibromdiazoamidobenzolsulfonsäure $C_{12}H_7Br_4N_3S_2O_6 = C_6H_2Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{SO_3}>N.NH.C_6H_2Br_2(SO_3H)$(?). *Bildung.* m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure ($NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5$) scheidet beim Erwärmen mit Alkohol (95%) und Kaliumnitrit einen goldgelben Niederschlag des Salzes $(C_6H_2Br_2)_2N_3H_2(SO_3)_2K$ ab. Dasselbe krystallisirt aus Wasser von 70—80° in kleinen Nadeln. Es ist unlöslich in Alkohol und zerfällt beim Kochen damit in Dibrombenzolsulfonsäure und Dibromanilinsulfonsäure, resp. deren Kaliumsalze. — Aus dem Kaliumsalze scheidet verd. Schwefelsäure die freie Diazosäure $C_{12}H_7Br_4N_3S_2O_6$(?) aus. Sie bildet farblose mikroskopische Säulen, löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Alkohol entweicht Stickstoff, und es entsteht Dibromanilinsulfonsäure, neben einer anderen Sulfonsäure (BAESSMANN, *A.* 191, 229).

Dibromdiazobenzoldisulfonsäure $C_6H_2Br_2N_2S_2O_6 = SO_3H.C_6HBr_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{SO_3}>N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung des sauren Kaliumsalzes der Dibromanilin-m-Disulfonsäure scheidet sich das Salz $C_6HBr_2N_2(SO_3)_2K$ in mikrosko-

pischen, sechsseitigen, rhombischen Tafeln aus. Beim Erwärmen mit conc. HBr entsteht daraus Tribrombenzoldisulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 183).

Tribromdiazobenzolsulfonsäure $C_6HBr_3\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln der Sulfonsäure des a-Tribromanilins mit HNO_2 (SPIEGELBERG, *A.* 197, 291). — Gelbe mikroskopische Nadeln.

Nitrodiazobenzoldisulfonsäure $SO_3H.C_6H_2(NO_2)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in mit absol. Alkohol angerührte Nitroanilindisulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Rothe Flocken. Geht beim Kochen mit Alkohol in Nitrobenzoldisulfonsäure und mit Wasser in Nitrophenoldisulfonsäure über.

2. Diazotoluolsulfonsäuren $C_7H_6N_2SO_3 = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop SO_3}\rangle N$.

1. Derivat der o-Toluidin-p-Sulfonsäure. Mikroskopische, monokline Prismen. Löst sich unzersetzt in kaltem Wasser; beim Kochen mit Wasser entsteht o-Kresol-p-Sulfonsäure. Absoluter Alkohol erzeugt, beim Kochen, Aethylkresolsulfonsäure $C_6H_3(C_2H_5O).SO_3H$ (HAYDUCK, *A.* 172, 213). — Verhalten: HAYDUCK, *A.* 174, 344.

2. Derivat der p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Man suspendirt fein gepulverte p-Toluidin-o-Sulfonsäure in absolutem Alkohol und leitet salpetrige Säure ein (ASCHER, *A.* 161, 8; JENSEN, *A.* 172, 235). — Gelbe oder braune Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, o-Toluolsulfonsäure. Verpufft beim Erhitzen oder durch den Schlag.

3. Derivat der p-Toluidin-m-Sulfonsäure. Blätter. Löst sich fast unzersetzt in Wasser von 60°. Kochender Alkohol wirkt bei gewöhnlichem Druck nicht ein; bei einem Ueberdruck von 20 mm Quecksilber entsteht aber m-Toluolsulfonsäure (PETERMANN, *A.* 173, 201).

Bromdiazotoluolsulfonsäuren $C_7H_5BrN_2SO_3 = CH_3.C_6H_2Br.\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. 1. Derivat der p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Man stellt aus p-Toluidin-o-Sulfonsäure und Brom eine gebromte Sulfonsäure dar und zerlegt Letztere, nach dem Vertheilen in absolutem Alkohol, durch salpetrige Säure (WECKWARTH, *A.* 172, 196). — Hellrothe Krystalle. Giebt beim Kochen mit Wasser Bromkresolsulfonsäure und beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, m-Bromtoluol-o-Sulfonsäure.

2. Derivat der einfach-gebromten p-Toluidin-m-Sulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 211). Braunrothes Krystallpulver. Löslich in kaltem Wasser. Giebt beim Kochen mit starkem Alkohol, unter Druck, Bromtoluol-m-Sulfonsäure.

3. Derivate der nitrirten o-Bromtoluol-m-Sulfonsäure. *Bildung.* Die Säure Säure wird reducirt und die entstandene Amidosäure mit salpetriger Säure behandelt (SCHÄFER, *A.* 174, 360). — Bräunlich. Sehr leicht zersetzlich. Giebt beim Kochen mit Wasser o-Bromkresol-m-Sulfonsäure.

4. Derivat der nitrirten p-Brom-m-Toluolsulfonsäure (SCHÄFER). Kurze, dicke, rothe Nadeln. Wird von Wasser, HBr oder Alkohol leicht zerlegt.

5. Derivat der nitrirten p-Brom-o-Toluolsulfonsäure (SCHÄFER). Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser, HBr oder Alkohol.

Dibromdiazotoluolsulfonsäure $C_7H_4BrN_2SO_3 = CH_3.C_6HBr_2\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* o-Toluidin-p-Sulfonsäure wird durch Bromwasser in Dibromtoluidin-p-Sulfonsäure übergeführt und Letztere, nach dem Vertheilen in Wasser, mit salpetriger Säure behandelt (HAYDUCK, *A.* 174, 352). — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Verpufft lebhaft beim Erhitzen. Geht beim Kochen mit Wasser in Dibromkresol-p-Sulfonsäure über. Kochender Alkohol ist, selbst bei Ueberdruck, ohne Wirkung.

Nitrodiazotoluolsulfonsäuren $C_7H_5N_3SO_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$.

1. Derivat der o-Toluidin-p-Sulfonsäure. *Darstellung.* Man löst die Sulfonsäure in abgekühlter, rauchender Salpetersäure und fällt die Lösung mit Eiswasser (HAYDUCK, *A.* 172, 117). — Mikroskopische Krystalle. Explodirt beim Erhitzen oder durch den Schlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser, geht beim Kochen mit Wasser in Nitrokresol-p-Sulfonsäure über. Siedender absoluter Alkohol ist, selbst bei einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber, ohne Wirkung.

2. Derivat der p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Man löst p-Toluidin-o-Sulfonsäure in stark abgekühlter rauchender Salpetersäure und verdunstet die Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur, über Kalk (WECKWARTH, *A.* 172, 202). — Grofse, dunkelrothe

Krystalle. Verpufft beim Erhitzen. Giebt, mit Wasser gekocht, Nitrokresolsulfonsäure. Absoluter Alkohol wirkt erst beim Kochen unter einem Ueberdruck von 250 mm Quecksilber ein und erzeugt Nitrotoluolsulfonsäure (PAGEL, *A.* 176, 304).

3. Derivat der p-Toluidin-m-Sulfonsäure. *Darstellung.* Man löst die p-Toluidin-m-Sulfonsäure in gut gekühlter rauchender Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit 3—4 Vol. Wasser und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur (PECHMANN, *A.* 173, 214). — Nadeln. Explodirt sehr heftig durch den Schlag oder beim Erhitzen. Beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter Ueberdruck, entsteht o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure.

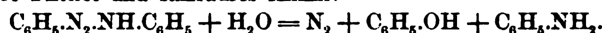
Dinitrodiazotoluolsulfonsäure $C_7H_4N_4SO_7 = CH_3.C_6H(NO_2)_2\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Toluidin-o-Sulfonsäure in kalte, rauchende Salpetersäure, neben Mononitrodiazotoluolsulfonsäure. Setzt sich, nach Entfernung der Letzteren, aus der Lösung ab (PAGEL, *A.* 176, 306). — Kleine gelbliche Nadeln. Aeufserst leicht zersetzlich. Verpufft lebhaft beim Erhitzen. Wird von siedendem, absoluten Alkohol, selbst bei einem Ueberdruck von 320 mm Quecksilber, nicht zerlegt. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Bromnitrodiazotoluolsulfonsäure $C_7H_4BrN_3SO_5 = CH_3.C_6HBr(NO_2)\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Brom-p-Toluidin-o-Sulfonsäure in kalte, rauchende Salpetersäure (WECKWARTH, *A.* 172, 203). — Gelbe Blättchen. Löst sich in Wasser unter Stickstoffentwicklung. Zersetzt sich leicht beim Erwärmen mit Alkohol.

Dibromnitrodiazotoluolsulfonsäure $C_7H_3Br_2N_4SO_5 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von zweifach-gebromter o-Toluidin-p-Sulfonsäure in kalte, rauchende Salpetersäure und Fällen mit Eiswasser (HAYDUCK, *A.* 174, 355). — Mikroskopische Krystalle. Giebt beim Erwärmen mit HBr Tribromtoluolsulfonsäure.

XIX. Diazoamidoderivate $C_nH_{2n-13}N_3 = C_nH_{2n-7}N:N.NH(C_nH_{2n-7})$.

Das Diazobenzol und seine Homologen repräsentiren das Endprodukt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilinsalze. Lässt man aber salpetrige Säure auf überschüssiges Anilin einwirken, namentlich in alkoholischer Lösung, so entsteht ein intermediäres Produkt, das Diazoamidobenzol. $2C_6H_5.NH_2 + NHO_2 = C_6H_5N:N.NH(C_6H_5) + 2H_2O$. Es bildet sich indem zunächst Diazobenzol entsteht und dieses, im Moment des Freiwerdens, sich mit 1 Molekül unzersetzten Anilins verbindet. $C_6H_5.NH_2 + NHO_2 = C_6H_5N.N.OH + H_2O$ und $C_6H_5.N_2.OH + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + H_2O$. Es ist eine ganz allgemeine Eigenschaft der Diazokörper sich mit Amidoderivaten zu Diazoamidoderivaten zu verbinden. Zahlreich gemischte, substituirte u. s. w. Diazoamidokörper können auf diese Weise dargestellt werden: $C_6H_5N_2.NO_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + HNO_3$. Die Diazoamidoderivate sind krystallinisch, von gelber Farbe, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen verpuffen sie. Gegen Reagenzien verhalten sie sich ganz wie die Diazokörper, nur tritt bei allen Spaltungen stets noch 1 Mol. des aromatischen Amines auf. So erhält man z. B. beim Kochen des Diazoamidobenzols mit starker Salzsäure Phenol und salzsaures Anilin:



$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + H_2O = N_2 + C_6H_5.OH + C_6H_5.NH_2.$$

Ueberschüssige salpetrige Säure führt, bei Gegenwart von Salpetersäure, die Diazoamidokörper in Diazokörper über. Die alkoholische Lösung der Diazoamidokörper wird von Essigsäure und Zinkstaub reducirt unter Bildung von Hydrazinen und 1 Mol. einer aromatischen Base. $C_6H_5.N_2.NH(C_6H_5) + H_4 = C_6H_5NH.NH_2$ (Phenylhydrazin) $+ C_6H_5.NH_2$. Die Diazoamidokörper haben kaum basische Eigenschaften. Sie verbinden sich nicht mit Säuren, doch bilden sie Platinchloriddoppelsalze. Sie verbinden sich mit einigen Basen (z. B. Ag_2O) und die substituirten Diazoamidokörper verhalten sich geradezu wie Säuren.

Das Diazoamidobenzol wandelt sich leicht in das isomere Amidoazobenzol um. $C_6H_5.N:N.NH(C_6H_5) = C_6H_5.N:N.C_6H_4(NH_2)$. Diese Umwandlung erfolgt am glattesten, wenn eine alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit etwas salzsaurem Anilin einige Tage sich selbst überlassen bleibt. Sie erfolgt aber auch, wenn die alkoholische Lösung des Diazoamidobenzols sich selbst überlassen bleibt. Die alkoholische Lösung der Diazokörper färbt sich nicht auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von m-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ (Unterschied von Diazokörpern). Giebt man aber Essigsäure hinzu, so ent-

steht eine tieforangerothe Färbung (Chrysoïdinbildung; empfindliche Reaktion auf Diazoamidokörper) (O. WITT, *B.* 10, 1309).

Die Umlagerung eines Diazoamidoderivates in ein Amidoazoderivat ist aber nur möglich, wenn im ursprünglichen Körper die p-Stelle nicht besetzt ist. Sie erfolgt daher beim Diazoamidobenzol, nicht aber beim Diazoamidotoluol, das aus p-Toluidin bereitet ist.

Die Darstellung der Diazoamidokörper erfolgt am besten durch Behandeln eines Diazosalzes mit dem Amine. Das Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Amines giebt eine geringere Ausbeute, da der Alkohol zersetzend einwirkt, und der gebildete Diazoamidokörper eine molekulare Umwandlung erleidet.

1. **Diazoamidobenzol** $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5.N.N.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Anilin (GRIESS, *A.* 121, 258). — *Darstellung.* Man lässt zu trocknem, völlig neutralem salzsauren Anilin allmählich eine auf + 5° abgekühlte, schwach alkalische Lösung von Natriumnitrit (spec. Gew. = 1,5) fließen. Die Nitritlösung darf kein kohlensaures Natron enthalten. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und presst ihn ab (MARTIUS, *Z.* 1866, 381). — Man löst 2 Mol. Anilin in Aether, fügt genau 1 Mol. Isoamylnitrit hinzu und lässt das Gemisch in offnen Schalen über Schwefelsäure verdunsten (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 1074). — Man bringt die wässrige Lösung von Diazobenzolnitrat in eine alkoholische Lösung von 2 Mol. Anilin und fällt mit Wasser. Der Niederschlag wird aus Benzol umkrystallisirt (KEKULÉ, *Lehrbuch* 2, 726).

Goldgelbe Blätter (aus Alkohol), grofse platte Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 91° (cor.) zu einem rothbraunen Oel. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und in verd. Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem. Leicht löslich in Aether und Benzol. Zerfällt beim Erwärmen mit starker Salzsäure in Phenol, Stickstoff und Anilin. Bringt man in eine ätherische Lösung von Diazoamidobenzol vorsichtig Bromwasserstoffsäure (oder Salzsäure), so werden Diazobenzolbromid und bromwasserstoffsaures Anilin gebildet (KEKULÉ). $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + 2HBr = C_6H_5N_2.Br + C_6H_5.NH_2.HBr$. Versetzt man eine ätherische Lösung von Diazoamidobenzol mit einer ätherischen Bromlösung, so scheidet sich Diazobenzolbromid aus, während Tribromanilin gelöst bleibt. $C_6H_5N_2.NH(C_6H_5) + 6Br = C_6H_5N_2.Br + C_6H_2Br_3.NH_2 + 2HBr$.

$C_6H_5.N_2.N.C_6H_5.Ag$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Silbernitrat und Diazoamidobenzol. — Rothgelbe Nadeln (GRIESS, *A.* 137, 53). — $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit salzsäurehaltigem Platinchlorid. — Kleine röthliche Nadeln oder Prismen. Sehr unbeständig.

Substitutionsprodukte des Diazoamidobenzols: GRIESS, *A.* 121, 269.

Diazoamidochlorbenzol $C_{12}H_9Cl_2N_3 = C_6H_4Cl.N_2.NH.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von p-Chloranilin. — Gelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 124,5°.

Diazoamidodichlorbenzol $C_{12}H_7Cl_4N_3 = C_6H_3Cl_2.N_2.NH.C_6H_3Cl_2$. *Bildung.* Aus m-Dichloranilin und salpetriger Säure. — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 126,5°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether. Leicht löslich in alkoholischer Kalilauge. Verbindet sich nicht mit Platinchlorid.

Diazobenzolamidobrombenzol $C_{12}H_{10}BrN_3 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4Br$ oder $C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und p-Bromanilin (GRIESS, *A.* 137, 60) oder aus p-Bromdiazobenzolnitrat und Anilin (GRIESS, *B.* 7, 1618). Da in beiden Fällen derselbe Körper entsteht, muss das eine Mal eine Umlagerung des Moleküls erfolgen. — Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Aether, ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $(C_{12}H_{10}BrN_3.HCl)_2.PtCl_4$. Fahlgelber Niederschlag.

Diazoamidobrombenzol $C_{12}H_9Br_2N_3 = C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin und salpetriger Säure. — Gelbrothe Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 145°. — $(C_{12}H_9Br_2N_3.HCl)_2.PtCl$.

Diazoamidodibrombenzol $C_{12}H_7Br_4N_3 = C_6H_3Br_2.N_2.NH.C_6H_3Br_2$. *Bildung.* Aus m-Dibromanilin und HNO_2. — Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 167,5°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol oder Aether.

Diazoamidonitrobenzol $C_{12}H_9N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.NH.C_6H_4(NO_2)$.

1. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Nitranilin und HNO_2. — Kleine, rothgelbe oder rubinrothe Prismen. Schmelzp.: 195,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

2. p-Derivat. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von p-Nitranilin. — Körnig-krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 224,5°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Silberoxyd, aber nicht mit Platinchlorid.

Gemischte Diazoamidoderivate. Gleichwie das Anilin und seine Homolo auf Diazosalze einwirken, so verbinden sich auch primäre und sekundäre Basen der F reihe mit Diazosalzen zu gemischten Diazoamidokörpern. Tertiäre Basen zeigen gegen ein abweichendes Verhalten. — Die im Nachfolgenden zu beschreibenden Kör sind ölig, mit Wasserdämpfen flüchtig und verhalten sich wie schwache Basen. Bri man ihre alkoholische Lösung mit salzsaurem Anilin zusammen, so entsteht nach eini Tagen Amidoazobenzol (BAEYER, JÄGER, *B.* 8, 148).

Diazobenzoldimethylamin $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dia benzolnitrat und wässrigem Dimethylamin. — Schwach gelbliches Oel. Kleine Meng lassen sich unzersetzt destilliren, bei gröfseren Mengen tritt Explosion ein. Unlöslich Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und in Säuren. Die Ve bindungen mit Säuren sind sehr unbeständig: in wässriger Lösung zersetzen sie si schon in der Kälte in Phenol, Stickstoff und Dimethylaminsalze. — Verbindet sich m Platinchlorid. — Die Einwirkung von salzsaurem Anilin erfolgt nach der Gleichun $C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_5.N_2.C_6H_4(NH_2) + NH(CH_3)_2.HCl$.

Pikrat $C_8H_{11}N_3.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln, schwer löslich in Aether. Krystallisi unzersetzt aus Aether.

Diazobenzoläthylamin $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5.N_2.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Diazobenz nitrat und Aethylamin. Entsteht auch (?) bei der Einwirkung von Aethylamin auf Dia benzolperbromid (GRIESS, *A.* 137, 66). — Pikrat $C_8H_{11}N_3.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Verhält sich w das pikrinsaure Salz des Diazobenzoldimethylamin.

Diazobenzoläthylazid $C_8H_{12}N_4 = C_6H_5N_2.N_2H_2(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Eintrag eines Diazobenzolsalzes in eine kalte, wässrige Lösung von Aethylhydrazin (E. FISCHE *A.* 199, 306). $C_6H_5N_2.NO_3 + N_2H_3(C_2H_5) = C_6H_5N_2.N_2H_2(C_2H_5).HNO_3$. — Oel, löslich Aether. Sehr unbeständig. Wird von Alkalien leicht zersetzt. Verbindet sich mit Säure die Salze sind aber höchst unbeständig. Das Platindoppelsalz ist explosiv. Zerfällt bei Erwärmen mit Säuren in Phenol, Stickstoff und Aethylhydrazin. Wird von HgO sofo unter Stickstoffentwickelung, zerstört. Zerfällt beim Behandeln mit Zinkstaub und Essi säure, in alkoholischer Lösung, quantitativ in Phenylhydrazin und Aethylhydrazin. C_6H_5N $N_2H_2(C_2H_5) + 4H = C_6H_5.NH.NH_2 + C_2H_5.NH.NH_2$.

2. Diazoamidotoluol $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Ei leiten von salpetriger Säure in eine Lösung von p-Toluidin in Aetheralkohol (GRIESS, 121, 277). — Gelbe oder rothgelbe Nadeln und Prismen. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, das Diazoamidotoluol in ein isomeres Amidoazotolu $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3)(NH)_2$ umzuwandeln.

Diazobenzolamidotoluol $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5.N_2.NH(C_7H_7)$ oder $C_7H_7.N_2.NH(C_6H$ *Bildung.* Aus p-Toluidin und Diazobenzolnitrat (GRIESS, *A.* 137, 60) oder aus Anil und p-Diazotoluolnitrat (GRIESS, *B.* 7, 1619). Da in beiden Fällen derselbe Körp entsteht, so muss in einem Falle eine molekulare Umlagerung bei der Bildung desselbe erfolgen. — Schmale, gelbe Blättchen.

XX. Hydrazine $C_nH_{2n-4}N_2 = (C_nH_{2n-7})NH.NH_2$.

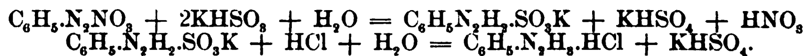
(E. FISCHER, *A.* 190, 67). Das in der Fettreihe angewandte Verfahren zur D stellung von Hydrazinen: Reduktion der Nitrosoamine mit Zinkstaub und Essigsäure, alkoholischer Lösung, ist auch in der aromatischen Reihe verwendbar, soweit Nitrosoami überhaupt dargestellt sind. Es werden auf diese Weise die sekundären Hydrazine (einem Alkoholradikal) erhalten.



$$C_6H_5N(CH_3)NO + H_4 = C_6H_5N(CH_3).NH_2 + H_2O.$$

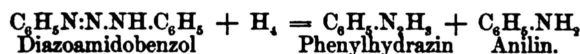
Nitrosomethylanilin — Methylphenylhydrazin.

Allgemeiner anwendbar ist die Reduktion der Diazokörper zu Hydrazinen du überschüssiges Alkalidisulfit. Es entsteht ein hydrazinsulfonsaures Salz, das durch Koc mit conc. HCl in ein Hydrazin und in $KHSO_4$ zerfällt.



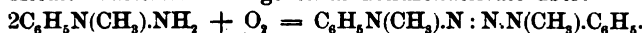
$$C_6H_5.N_2NO_3 + 2KHSO_3 + H_2O = C_6H_5N_2H_2.SO_3K + KHSO_4 + HNO_3$$
$$C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5.N_2H_3.HCl + KHSO_4.$$

Eine dritte Bildungsweise der Hydrazine besteht in der Reduktion von Diazoami körpern durch Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung.



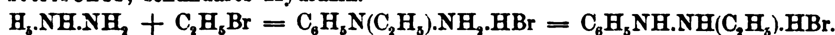
$$C_6H_5N{:}N.NH.C_6H_5 + H_4 = C_6H_5.N_2H_3 + C_6H_5.NH_2$$
Diazoamidobenzol — Phenylhydrazin — Anilin.

)ie aromatischen Hydrazine sind ölig oder besitzen einen niederen Schmelzpunkt ieden unter geringer Zersetzung. Sie lösen sich wenig in Wasser, aber leicht in iol und Aether. Abweichend von den Hydrazinen der Fettreihe verbinden sie sich iit 1 Mol. einer einbasischen Säure. Von Oxydationsmitteln werden die aromatischen azine äufserst leicht angegriffen. Die primären Hydrazine reduciren FEHLING'sche ıg. Sekundäre Hydrazine verlieren bei der Oxydation (mit HgO, in alkoholischer ıg) zwei Atome Wasserstoff und gehen in Tetrazonderivate über:



$$2C_6H_5N(CH_3).NH_2 + O_2 = C_6H_5N(CH_3).N:N.N(CH_3).C_6H_5.$$

ı salpetrige Säure wird der Wasserstoff der NH-Gruppe im Phenylhydrazin durch rertreten: es resultirt ein Nitrosohydrazin. Durch Alkylbromide wird ebenfalls hst der Wasserstoff der NH-Gruppe vertreten, doch entsteht gleichzeitig ein isomeres, netrisches, sekundäres Hydrazin.



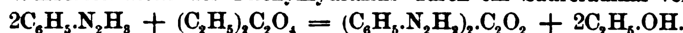
$$H_5.NH.NH_2 + C_2H_5Br = C_6H_5N(C_2H_5).NH_2.HBr = C_6H_5NH.NH(C_2H_5).HBr.$$

er Einwirkung von C_2H_5Br auf Phenylhydrazin wird das zunächst entstende unsym- ische Aethylphenylhydrazin sofort in das Bromür einer Ammoniumbase übergeführt.



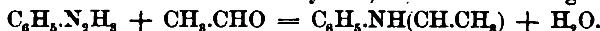
$$C_6H_5.N(C_2H_5).NH_2 + C_2H_5Br = C_6H_5\overset{V}{N}(C_2H_5)_2(NH_2)Br.$$

ı Säurechloride, Säureanhydride oder zusammengesetzte Aether organischer Säuren lt sich Phenylhydrazin wie Ammoniak, d. h. es entstehen amidartige Säurederivate, ein Wasserstoffatom des Phenylhydrazins durch ein Säureradikal vertreten wird.



$$2C_6H_5.N_2H_3 + (C_2H_5)_2C_2O_4 = (C_6H_5.N_2H_2)_2.C_2O_2 + 2C_2H_5.OH.$$

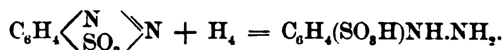
ı Säureradikale (z. B. Chlorbenzoyl) kann aber auch ein zweites Wasserstoffatom im rlhydrazin vertreten werden. Auch darin gleicht das Phenylhydrazin dem Ammoniak, ? Mol. desselben sich mit 1 Mol. CO_2 oder CS_2 verbinden. Dagegen vereinigt sich rlhydrazin mit nur 1 Mol. von Aldehyden, unter Abscheidung von Wasser.



$$C_6H_5.N_2H_3 + CH_3.CHO = C_6H_5.NH(CH.CH_3) + H_2O.$$

'lhydrzain verbindet sich direkt mit Cyan $(CN)_2$. Bei der Vereinigung mit Alkyl- naten oder Senfölen entstehen substituirte Hydrazinharnstoffe.

)ie Diazoderivate der Amidosulfonsäuren gehen bei der Reduktion in Sulfonsäuren oder ızine über.



$$C_6H_4\left\langle{N \atop SO_3}\right\rangle N + H_4 = C_6H_4(SO_3H)NH.NH_2.$$

enylhydrazin $C_6H_8N_2 = C_6H_5.NH.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von phenyl- zinsulfonsaurem Alkali mit conc. Salzsäure. $C_6H_5.NH.NH(SO_3K) + HCl + H_2O = N_2H_3.HCl + KHSO_4$. Diazoamidobenzol zerfällt beim Behandeln seiner alkoholischen ıg, in der Kälte, mit Zinkstaub und Essigsäure, in Anilin und Phenylhydrazin. $N.N{:}NHC_6H_5 + H_4 = C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.N_2H_3$. — *Darstellung.* 20 Thle. Anilin ı in 50 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 80 Thln. Wasser gelöst und in der durch Zugabe der berechneten Menge Natriumnitirt (gelöst in der doppelten Menge Wasser iit HCl schwach angesäuert) in Diazobenzolchlorid umgewandelt. Man giefst die Lösung in eine eiskalte, gesättigte Lösung von Natriumsulfit (2 Mol. Na_2SO_3 auf 1 Mol. Anilin) und, sich eine Probe der abgeschiedenen Krystalle in der darüber stehenden Flüssigkeit beim nen ohne Gasentwickelung klar löst, erwärmt man das Gemenge vorsichtig auf dem Wasserbade, ; sich das ausgeschiedene Salz gröfstentheils löst, und neutralisirt vorsichtig mit Salzsäure. šlich säuert man mit Essigsäure an und versetzt die warme Lösung mit Zinkstaub bis zu r Entfärbung. Die filtrirte Lösung erhitzt man zum Kochen und giebt $^1/_3$ Vol. rauchende ıre hinzu und zerlegt das ausgeschiedene salzsaure Hydrazin mit Natronlauge. Das meiste zin wird dadurch ölig gefällt, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Das Iydrazin wird über K_2CO_3 entwässert und dann rektificirt. — Schwach aromatisch ıdes Oel. Erstarrt im Kältegemisch zu tafelförmigen Krystallen. Schmelzp.: 23°. ı.: 233—234° bei 750 mm. Spec. Gew. = 1,091 bei 21°. Mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig als Anilin. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in a, fast unlöslich in conc. Alkalien. Mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol in jedem ltniss mischbar. Sehr beständig gegen Reduktionsmittel, wird aber von Oxydations- ı äufserst leicht zerstört. Uebergiefst man überschüssiges Quecksilberoxyd mit zinsulfatlösung, so scheidet sich wenig Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$ ab, während die ʒ Diazobenzolsulfat enthält: $(C_6H_5N_2H_3)_2.H_2SO_4 + O_4 = (C_6H_5N_2)_2SO_4 + 4H_2O$. — NG'sche Lösung wird selbst von sehr verdünnten Phenylhydrazinlösungen, in der

Kälte, unter lebhafter Stickstoffentwickelung reducirt. Es fällt Cu_2O aus, und es werden Anilin und Benzol gebildet. Dieses Verhalten giebt eine empfindliche Reaktion ab auf primäre Hydrazine und daher indirekt auf Diazokörper. Will man Letztere nachweisen, so versetzt man die wässrige Lösung derselben mit überschüssigem $KHSO_3$, erhitzt zum Kochen, neutralisirt mit Kali und giebt Kupferlösung hinzu. Unter Stickstoffentwickelung fällt Cu_2O nieder. Etwa vorhandenes Hydroxylamin zerstört man vorher durch Kochen mit Kali. — Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine ätherische Phenylhydrazinlösung wird neben Anilin und Stickstoff auch viel Quecksilberphenyl $Hg(C_6H_5)_2$ gebildet (FISCHER, *A.* 199, 320). — Chlor und Brom wirken sehr heftig auf Phenylhydrazin ein. Jod oxydirt eine wässrige Emulsion von Phenylhydrazin zu Diazobenzolimid und Anilin: $2C_6H_8N_2 + J_4 = C_6H_5N_3 + C_6H_5.NH_2 + 4HJ$. — Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Schwefelblumen auf 80—130° entweichen NH_3, Stickstoff und H_2S, während daneben Benzol, Anilin, Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$, Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ und Thiophenol $C_6H_5(SH)$ gebildet werden. — Aethyljodid wirkt explosionsartig ein. Mit Aethylbromid entstehen Diäthylphenylazoniumbromid $C_6H_5N_2.H_2(C_2H_5)_2Br$, symmetrisches $C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)$ und unsymmetrisches $(C_6H_5)(C_2H_5)N.NH_2$ Aethylphenylhydrazin u. a. Körper. Versetzt man ein Phenylhydrazinsalz mit einem Diazobenzolsalz, so scheidet sich Diazobenzolimid aus, während Anilin in Lösung bleibt. $C_6H_5.N_2H_3.HCl + C_6H_5N_2.NO_3 = C_6H_5N_3 + C_6H_5.NH_2.HNO_3 + HCl$.

$C_6H_8N_2.HCl$. Feine seideglänzende Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, etwas schwerer in kaltem, fast unlöslich in rauchender Salzsäure. Die wässrige Lösung reducirt Ag-, Pt-, Au-Salze in der Kälte. — Sulfit $C_6H_8N_2.SO_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin. — Krystallinischer Niederschlag. Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur SO_2 und geht dabei in $(C_6H_8N_2)_2.SO_2$ (?) über. Auch diese Verbindung ist unbeständig. Beim Kochen mit Wasser entlässt sie SO_2. — $(C_6H_8N_2)_2.H_2SO_4$. Blättchen, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol. — Oxalat $(C_6H_8N_2)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, fast unlöslich in Alkohol und Aether. — Pikrat $C_6H_8N_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser oder Alkohol. Verpufft in höherer Temperatur unter Feuererscheinung.

Nitrosophenylhydrazin $C_6H_7N_3O = C_6H_5.N(NO).NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Phenylhydrazin entsteht Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$. Löst man aber salzsaures Phenylhydrazin in 10 Thln. Wasser und giebt zu der gut gekühlten Lösung überschüssiges, neutrales Natriumnitrit, so fallen sehr bald gelbbraune Flocken nieder, die man abpresst, in warmem Aether löst und mit Ligroïn fällt. — Blassgelbe Blättchen. Giebt mit Phenol und conc. H_2SO_4 die Reaktion auf Nitrosokörper. Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen. Wird von Reduktionsmitteln in Anilin übergeführt. Beim Erwärmen mit verdünnten wässrigen Kali entsteht Diazobenzolimid: $C_6H_5N_2H_2(NO) = C_6H_5N_3 + H_2O$. — Sehr giftig, erzeugt in geringer Menge eingeathmet, heftigen Kopfschmerz und Uebelkeit.

Alkylderivate des Phenylhydrazins (FISCHER).

Methylphenylhydrazin $C_7H_{10}N_2 = C_6H_5.N(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrosomethylanilin. — *Darstellung.* 30 g Nitrosomethylanilin werden mit 120 g Essigsäure (von 50%) vermischt, Alkohol bis zu völliger Lösung zugesetzt und dieses Gemisch in 200 g gut gekühlten Alkohols (von 90%), in welchem 100—150 g Zinkstaub suspendirt sind, allmählich eingetragen. Man erwärmt dann die Lösung, filtrirt heiſs und übersättigt das Filtrat mit concentrirter Natronlauge und destillirt mit Wasserdämpfen oder zieht mit Aether aus. Dem Methylphenylhydrazin ist dann noch Methylanilin beigemengt, zu dessen Entfernung man das Gemenge mit der theoretischen Menge Schwefelsäure (von 40%) versetzt, auf 0° abkühlt und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt. Das meiste Hydrazinsulfat fällt dann aus.

Flüssig. Siedep.: 222—224° bei 715 mm. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme; dabei werden (auſser Cu_2O) Stickstoff und Methylanilin gebildet. Bei der Oxydation mit HgO entsteht Dimethyldiphenyltetrazon $C_{14}H_{16}N_4$. — Schwefelsaures Methylphenylhydrazin wird von Natriumnitritlösung in Stickoxydul und Nitrosomethylanilin umgesetzt. $C_6H_5.N(CH_3).NH_2 + 2HNO_2 = N_2O + C_6H_5.N(CH_3).NO + 2H_2O$. — Versetzt man Methylphenylhydrazin mit einer Lösung von Diazobenzolnitrat, so erhält man Diazobenzolimid und Methylanilin. $C_6H_5N_2H_2(CH_3) + C_6H_5N_2.NO_3 = C_6H_5N_3 + C_6H_5.NH(CH_3) + HNO_3$. — Methylphenylhydrazin ist eine einsäurige Base. Die Salze krystallisiren meist schwer und sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Methylphenylhydrazin verbindet sich mit C_2H_5Br oder C_2H_5J zu dem Bromid (resp. Jodid) einer Ammoniumbase. — $(C_7H_{10}N_2)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol.

Dimethyldiphenyltetrazon $C_{14}H_{16}N_4 = C_6H_5N(CH_3)N : N.N(CH_3).C_6H_5$). *Bildung.*

nylhydrazin gelöst, in 8 Thln. $CHCl_3$, wird allmählich und unter Abkühlen mit ·tzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade abgedampft und der Rück- Alkohol gefällt. $2C_7H_{10}N_2 + O_2 = C_{14}H_{16}N_4 + 2H_2O$ (vrgl. *B.* 11, 2210). hen. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 133°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, Aether, kaltem Alkohol und Ligroïn. Bleibt beim Kochen mit Wasser unver- 'ersetzt man die alkoholische Lösung mit verd. HCl oder H_2SO_4, so entweicht Hälfte des Stickstoffs gasförmig und der Rückstand hält Methylanilin.

r $C_{14}H_{16}N_4.J_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine kalt gehaltene Lösung yldiphenyltetrazon in $CHCl_3$. — Schwarzer, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer ˋether, Alkohol, $CHCl_3$, etwas leichter in CS_2. Verpufft freiwillig, sobald es trocken 'ällt beim Schütteln mit Silberpulver oder verdünnten Alkalien in Jod und Dimethyl- ·azon.

ylphenylhydrazin $C_8H_{12}N_2$. 1. Unsymmetrisches $C_6H_5.N(C_2H_5).NH_2$. Aus Nitrosoäthylanilin mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung *B.* 8, 1642); entsteht auch neben anderen Basen bei der Einwirkung von Brom- Phenylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 199, 325). — Unzersetzt flüchtiges Oel. Reducirt he Lösung erst in der Wärme.

N_2.HCl. Blättchen. Färbt sich im feuchten Zustande an der Luft rasch bläulich.

somere symmetrische Aethylphenylhydrazin (Hydrazophenyläthyl) $NH(C_2H_5)$ entsteht bei der Reduktion von Azophenyläthyl $C_6H_5.N:N.C_2H_5$ und nwirkung von C_2H_5Br auf Phenylhydrazin, neben Diäthylphenylhydrazin u. s. w. EHRHARDT, *A.* 199, 325). — *Darstellung.* Man trägt in die Lösung von 1 Thl. thyl in 2 Thln. Alkohol (von 80%) überschüssiges, einprocentiges Natriumamalgam : Rosafärbung verschwunden ist. Dann verdünnt man mit Wasser, schüttelt mit Aether llt die freie Base in ätherischer Lösung mit Oxalsäure. Das Oxalat wird aus Alkohol sirt. — Flüchtiges Oel, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. FEHLING'sche Lösung. Wird durch HgO glatt in Azophenyläthyl zurück- ; ebenso durch salpetrige Säure. Zerfällt beim Erwärmen mit Essigsäure und langsam in Anilin und Aethylanilin. Verbindet sich sehr leicht mit Jodmethyl.

: $C_8H_{12}N_2.C_2H_2O_4$. Feine Blättchen, leicht löslich in heißem Wasser.

ylpikrazid $.C_8H_9N_5O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.N_2H_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Versetzen en alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit Aethylhydrazin *A.* 199, 299). — Kleine, gelbe, sechsseitige Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter ersetzung bei 200°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Wird von HgO, Ag_2O u. s. w. ndert. Löst sich leicht und unzersetzt in conc. Salzsäure. Entwickelt beim mit Kalilauge Aethylamin, aber kein Hydrazin.

ıylphenylhydrazin $C_6H_5N(C_2H_5)_2(NH_2)OH$. *Bildung.* Man erhält das Bromid $_2(C_2H_5)_2Br$ beim Digeriren gleicher Moleküle Phenylhydrazin und $C_2H_5.Br$. g entstehen andere Basen (Aethylphenylhydrazin u. s. w.), zu deren Abscheidung Produkt in Wasser löst, mit Natron übersättigt und mit Aether ausschüttelt. id bleibt in der wässrigen Lösung und wird daraus durch concentrirte Natron- llt. Dasselbe Bromid entsteht beim Erhitzen von Aethylphenylhydrazin mit nid.

Bromid $C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)_2Br$ bildet rhombische Krystalle. Es löst sich sehr Wasser, sehr schwer in conc. Alkalien. Bei 193° zersetzt es sich unter Gas- ıg. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Beim Schütteln mit Silberoxyd as alkalisch reagirende Diäthylphenylhydrazinhydrat. — $[C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)_2.Cl]_2$. ine braungelbe Krystalle. Schwer löslich. — $[C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)_2]_3.H_3Fe_2(CN)_{12} + 2H_2O$. ich (FISCHER, *A.* 190, 187).

ıyldiphenyltetrazon $C_{16}H_{20}N_4 = C_6H_5.N(C_2H_5)N:N.N(C_2H_5).C_6H_5$. *Bildung.* xydation von Aethylphenylhydrazin mit HgO (FISCHER, EHRHARDT, *A.* 199, *arstellung.* Die bei der Einwirkung von (63 Thln.) C_2H_5Br auf (50 Thle.) Phenyl- ebildeten Basen werden vom Diäthylphenylhydrazinbromid (s. dieses) durch Versetzen . und Ausschütteln mit Aether getrennt. Man verdunstet den Aether und versetzt tand mit conc. HCl, wodurch salzsaures Phenylhydrazin gefällt wird. Das saure rsättigt man mit Natron, schüttelt mit Aether aus und behandelt die ätherische HgO. Die filtrirte Lösung giebt an (6procentige) Salzsäure basische Körper ab und dann beim Verdunsten ein Gemenge von Diäthyldiphenyltetrazon und öligem Azo- l $C_6H_5N_2.C_2H_5$. Das feste Diäthyldiphenyltetrazon krystallisirt man aus Alkohol um. ige Azophenyläthyl kann durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden. kline Prismen. Schmilzt bei 108° unter Gasentwicklung.

enylhydrazin $C_{12}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2N.NH_2$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Nitroso- in in 5 Thln. Alkohol, giebt überschüssigen Zinkstaub hinzu und dann allmählich

Eisessig. Die filtrirte Flüssigkeit wird auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft, mit gleichviel Wasser verdünnt und durch überschüssige rauchende Salzsäure gefällt. Den Niederschlag löst man in heifser, sehr verdünnter Salzsäure, filtrirt vom ungelösten Diphenylamin ab und fällt die Lösung mit Salzsäure (E. FISCHER, *A.* 190, 174). — Gelbliches Oel. Bleibt bei — 17° flüssig. Zerfällt bei der Destillation zum Theil in NH_3 und Diphenylamin. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol u. s. w. Bräunt sich an der Luft. Wirkt (infolge der Schwerlöslichkeit) selbst bei Siedehitze kaum auf FEHLIN'sche Lösung. Löst sich in conc. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe. Erzeugt mit salpetriger Säure Nitrosodiphenylamin und Stickoxydul. $(C_6H_5)_2N_2H_2 + 2HNO_2 = (C_6H_5)_2N(NO) + N_2O + 2H_2O$. — Von HgO, Ag_2O u. s. w. wird Diphenylhydrazin, in der Hitze, zu Diphenylamin oxydirt. $2(C_6H_5)_2N_2H_2 + O = 2(C_6H_5)_2NH + N_2 + H_2O$. In der Kälte entsteht aber Tetraphenyltetrazon. — $C_{12}H_{12}N_2.HCl$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in conc. HCl. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen durch Abscheidung von freier Base. — $(C_{12}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Wird von Wasser theilweise zersetzt.

Tetraphenyltetrazon $C_{24}H_{20}N_4 = (C_6H_5)_2.N.N : N.N(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Man schüttelt Diphenylhydrazin mit einer sehr verdünnten, möglichst neutralen, gut gekühlten Lösung von Eisenchlorid und wäscht den Niederschlag erst mit Wasser und dann mit Alkohol (FISCHER, *A.* 190, 182). — Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 123°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, ziemlich leicht in warmem CS_2. Färbt sich beim Uebergiefsen mit conc. Säuren blau und löst sich langsam unter Zersetzung.

Säurederivate des Phenylhydrazins.

Acetylphenylhydrazin $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.N_2H_2(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid oder auch beim Kochen der Base mit Eisessig (FISCHER, *A.* 190, 129). — Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 128,5°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird beim Kochen mit conc. Säuren in Essigsäure und Phenylhydrazin gespalten. Giebt mit salpetriger Säure ein unbeständiges Nitrosoderivat von sauren Eigenschaften. Wird, in Chloroformlösung, von HgO zu Acetyldiazobenzol $C_6H_5N_2.C_2H_3O$ (?) oxydirt.

Oxalyldiphenylhydrazin $C_{14}H_{14}N_4O_2 = (C_6H_5.N_2H_2)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxalester mit Phenylhydrazin auf 110° (FISCHER). — Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 277—278°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt.

Phenylbenzolsulfazid $C_{12}H_{12}N_2SO_2 = C_6H_5.N_2H_2(C_6H_5.SO_2)$. *Bildung.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen Benzolsulfonsäurechlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Phenylhydrazin (in Aether gelöst) (FISCHER). Beim Versetzen der sauren Lösung eines Diazobenzolsalzes mit einer conc. wässrigen Lösung von SO_2 (KOENIGS, *B.* 10, 1531). $2C_6H_5N_2Cl + 3SO_2 + 4H_2O = (C_6H_5)N_2H_2(C_6H_5.SO_2) + N_2 + 2H_2SO_4 + 2HCl$. Benzolsulfinsaures Diazobenzol $C_6H_5N_2.SO_2.C_6H_5$ wird in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt (KOENIGS). — Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 145—146°. Unlöslich in kaltem Wasser, verd. Säuren und Alkalien. Schwer löslich in Aether, etwas leichter in heifsem $CHCl_3$, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Wird, in alkoholischer Lösung, von HgO zu benzolsulfinsaurem Diazobenzol $C_6H_5N_2.SO_2.C_6H_5$ oxydirt.

Phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin $C_{13}H_{16}N_4O_2 = C_6H_5.N_2H_2.CO.O.(C_6H_5.N_2H_4)$. *Bildung.* Beim Sättigen eines Gemenges von 1 Thle. Phenylhydrazin und 10 Thln. H_2O mit CO_2 (E. FISCHER, *A.* 190, 124). — Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser und Aether. Wird von Säuren und heifsem Wasser leicht zersetzt. Zerfliefst an der Luft unter Abgabe von CO_2. Reducirt FEHLING'sche Lösung sofort.

Phenylsemicarbazid $C_7H_9N_3O = C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazinsalzen und Kaliumcyanat (FISCHER, *A.* 190, 113). — Blättchen (aus wässrigem Weingeist). Schmelzp: 170°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Aceton. Wird von rauchender Salzsäure in CO_2, NH_3 und Phenylhydrazin gespalten. Die salzsaure Lösung liefert mit Natriumnitrit ein krystallisirtes Nitrosoderivat, das durch Zinkstaub wieder in Phenylsemicarbazid übergeht, beim Kochen mit Alkalien aber in Diazobenzolimid, CO_2 und NH_3 zerfällt.

Methylphenylsemicarbazid $C_8H_{11}N_3O = C_6H_5N(CH_3).NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Methylphenylhydrazin und Kaliumcyanat (E. FISCHER, *A.* 190, 164). — Feine Krystallmasse. Schmelzp.: 133°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwer in Aether. Leicht löslich in conc. warmer Salzsäure, damit eine unbeständige Verbindung bildend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Nitrosomethylphenylsemicarbazid $C_6H_5N(CH_3).N(NO).CO.NH_2$. *Darstellung.*

ie gut gekühlte, alkoholische Lösung von Methylphenylsemicarbazid wird mit etwas mehr als r berechneten Menge rauchender Salzsäure versetzt, dann überschüssige Natriumnitritlösung zugeben und mit Wasser gefällt (FISCHER). — Goldglänzende Blättchen. Schmilzt unter ringer Gasentwicklung bei 77°. Reduktionsmittel erzeugen Methylphenylsemicarbazid.

Aethylphenylsemicarbazid $C_9H_{13}N_3O = C_6H_5.NH_2.CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus thylisocyanat und Phenylhydrazin (FISCHER, *A.* 190, 104). — Monokline Tafeln as wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 151°. Schwer löslich in Wasser und Aether, ziemlich icht löslich in heißem Alkohol. Zerfällt mit rauchender Salzsäure bei 100° in CO_2 enylhydrazin und Aethylamin. Die wässrige Lösung giebt mit FEHLING'scher Lösung ne blauschwarze Färbung und einen blauschwarzen Niederschlag; beim Erwärmen wird u_2O abgeschieden (empfindliche Reaktion).

Nitrosoäthylphenylsemicarbazid $C_9H_{12}N_4O_2 = C_6H_5.N(NO).NH.CO.NH.C_2H_5$. *Bilung.* Die alkoholische Lösung des Carbazids $C_9H_{13}N_3O$ wird mit rauchender Salzsäure und aNO_2 versetzt (FISCHER). — Feine gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unter geringer asentwickelung bei 86,5°. Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol, sehr schwer in 'asser, $CHCl_3$. Zersetzt sich bald beim Aufbewahren. Löst sich in kalten, verdünnten lkalien unzersetzt, wird aber beim Kochen damit glatt gespalten in Diazobenzolimid, CO_2 d Aethylamin.

Phenylsulfoncarbazinsaures Phenylhydrazin $C_{13}H_{16}N_4S_2 = C_6H_5.N_2H_2.CS.S.$ $H_4.C_6H_5$. *Bildung.* Man giebt CS_2 zu einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin . FISCHER, *A.* 190, 114). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmilzt iter geringer Gasentwickelung bei 96—97°. Schwer löslich in Aether, CS_2, leicht in armem Aceton.

Aus der Lösung der Substanz in verd. wässrigem Kali wird durch verd. H_2SO_4 die ie Phenylsulfocarbazinsäure $C_6H_5.NH.NH.CS.SH$ gefällt. Sie scheidet sich in nen, glänzenden Blättchen aus, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, zersetzt sich er in diesen Lösungen äußerst leicht. Beim Erhitzen auf 40—90° zerfällt sie in CS_2, $_2S$, NH_3 und Diphenylsulfocarbazid.

Diphenylsulfocarbazid $C_{13}H_{14}N_4S = (C_6H_5.N_2H_2)_2.CS$. *Bildung.* Beim Erhitzen n phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin auf 100—110° (FISCHER) $(C_6H_5.N_2H_3)_2.CS_2 =$ $(C_6H_5.N_2H_2)_2.CS + H_2S$. — Dreiseitige Prismen (aus warmem Alkohol). Schwer löslich kaltem Alkohol, Benzol. Färbt sich beim Kochen mit Alkohol, Eisessig u. s. w. grün. hmilzt gegen 150° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. — Löst sich in verdünnten Alkalien im Erwärmen mit dunkelrother Farbe, Säuren fallen aus der Lösung blauschwarze locken $C_{13}H_{12}N_4S$. Dieser Farbstoff ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter $CHCl_3$. Die Lösung in $CHCl_3$ ist dunkelroth und wird beim Verdünnen mit $CHCl_3$ ün. Auf Zusatz von Alkohol wird der Farbstoff in blauschwarzen, mikroskopischen rystallen gefällt.

Diphenylsulfosemicarbazid $C_{13}H_{13}N_3S = C_6H_5.N_2H_2.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus henylhydrazin und Phenylsenföl, in alkoholischer Lösung (FISCHER, *A.* 190, 122). — rismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, S_2, leichter in Aceton und heißem Alkohol. Löst sich in verd. wässrigen Alkalien, eim Erwärmen, leicht auf und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Wird bei ingerem Kochen mit conc. HCl in Phenylhydrazin und Phenylsenföl gespalten. Die eiße alkoholische Lösung reducirt sofort HgO.

Methyldiphenylsulfosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5.N(CH_3).NH.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methylphenylhydrazin und Phenylsenföl (FISCHER, *A.* 190, 166). — Krystalle. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in heißem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, schwer n kaltem Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit $CHCl_3$ und HgO entschwefelt.

Phenylhydrazincyanid $C_6H_8N_2.(CN)_2$. *Darstellung.* Man leitet Cyangas in ein emenge von 1 Thl. Phenylhydrazin und 10 Thln. Wasser (FISCHER, *A.* 190, 138). — Blättchen (monokline Krystalle). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 160°. Leicht löslich n Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Löst ich leicht in verd. Salzsäure. Die Lösung in Alkalien absorbirt Sauerstoff aus der Luft. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Die Lösung in verd. H_2SO_4 giebt mit Natriumnitrit einen flockig-krystallinischen Niederschlag von großer eständigkeit (Nitrosoderivat?).

Phenylhydrazinsulfonsäure $C_6H_8N_2SO_3 = C_6H_5.NH.NH.SO_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + H_2O$ entsteht beim Eintragen von Diazobenzolnitrat in eine ösung von Kaliumdisulfit (RÖMER, *Z.* 1871, 481) oder beim Erwärmen von Phenylhydrazin it $K_2S_2O_7$ auf 80° (FISCHER, *A* 190, 97). $4C_6H_8N_2 + 2K_2S_2O_7 = 2C_6H_5.N_2H_2.SO_3K +$ $(C_6H_8N_2)_2.H_2SO_4 + KHSO_4$. — Das Kaliumsalz bildet farblose Schuppen. Es löst sich

schwer in kaltem Wasser, Alkohol und conc. Kalilauge. Beim Kochen mit HCl zerfällt es in Kaliumdisulfat und Phenylhydrazinsalz. $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + HCl + H_2O = KHSO_4 + C_6H_8N_2.HCl$. Es reducirt Ag-, Hg-, Cu-Salze. Trägt man in seine heiße wässrige Lösung HgO oder $K_2Cr_2O_7$ ein, so wird gelbes diazosulfonsaures Kalium $C_6H_5.N_2.SO_3K$ gebildet.

Hydrazinbenzolsulfonsäure $C_6H_8N_2SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N_2H_3$. *Bildung.* Trägt man p-Diazosulfonsäure in eine verdünnte, schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit ein, so färbt sich die Lösung intensiv roth, offenbar durch Bildung des Salzes $SO_3K.C_6H_4.N_2SO_3K = C_6H_4N_2SO_3 + K_2SO_3$. Erwärmt man die Lösung, oder säuert man an, so wird die Lösung hellgelb und zeigt nun die charakteristischen Reaktionen der Hydrazinkörper. $SO_3K.C_6H_4.N_2SO_3K + K_2SO_3 + H_2O = SO_3K.C_6H_4.N_2H_2.SO_3K + K_2SO_4$. Das entstandene Salz ist leicht löslich und konnte nicht isolirt werden. Erhitzt man es mit conc. HCl, so scheidet sich freie Hydrazinbenzolsulfonsäure aus. $(SO_3K).C_6H_4.N_2H_2(SO_3K) + HCl + H_2O = (SO_3H).C_6H_4.N_2H_3 + KCl + KHSO_4$ (FISCHER; RÖMER). — Die freie Säure krystallisirt in glänzenden Nadeln. Sie löst sich leicht in kochendem Wasser, wenig in Alkohol und in kaltem Wasser. Reducirt Silbersalze. — $Ba(C_6H_7N_2SO_3)_2 + 5H_2O$. Große Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (RÖMER). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (R.).

Verbindungen des Phenylhydrazins mit Aldehyden. Phenylhydrazin verbindet sich meist mit 1 Mol. Aldehyd zu indifferenten, gut krystallisirten Körpern, zum Theil von großer Beständigkeit. Alle werden beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Phenylhydrazin und Aldehyd gespalten.

Aethylidenphenylhydrazin $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.N_2H(CH.CH_3)$. *Darstellung.* Man trägt in eine ätherische Phenylhydrazinlösung etwas mehr als die äquivalente Menge Acetaldehyd ein (FISCHER, *A.* 190, 136). — Krystalle (aus Ligroïn). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroïn. Wird beim Kochen mit Wasser in Aldehyd und Hydrazin gespalten.

Ein anderer Körper entsteht, wenn das Gemisch von Phenylhydrazin und Aldehyd direkt mit conc. Salzsäure erwärmt wird. Er ist körnig-krystallinisch und besitzt schwach basische Eigenschaften.

Phenylfurfurazid $C_{11}H_{10}N_2O = C_6H_5.N_2H(C_5H_4O)$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazin und Furfurol (FISCHER, *A.* 190, 137). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn.

2. p-**Tolylhydrazin** $C_7H_{10}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.NH_2$. *Bildung.* Aus p-Toluidin, wie Phenylhydrazin aus Anilin (E. FISCHER, *B.* 9, 890). — Blättchen, Schmelzp.: 61°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 240—244°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

p-**Ditolylhydrazin** $C_{14}H_{16}N_2 = (C_7H_7)_2.N_2H_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrosoditolylamin mit Zinkstaub und Essigsäure (LEHNE, *B.* 13, 1546). — Blättrige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Schwache Base; löst sich in verd. Mineralsäuren erst beim Kochen. Wird von Eisenchlorid oder Quecksilberoxyd in Ditolylamin übergeführt. Salpetrige Säure bewirkt Spaltung in Nitrosoditolylamin und Stickoxydul. Mit Brom entsteht Tetrabromditolylamin.

$C_{14}H_{16}N_2.HCl$. Feine Nadeln; leicht löslich in Wasser.

Das **Benzoylderivat** schmilzt bei 186,5°.

XXI. Phenole $C_nH_{2n-6}O = C_nH_{2n-7}.OH$.

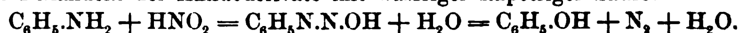
Als Phenole bezeichnet man diejenigen Hydroxylderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche die OH-Gruppe im Kern enthalten. Sie entstehen aus den Kohlenwasserstoffen:

1. beim Schmelzen der Sulfonsäuren derselben mit überschüssigem Kali (KEKULÉ; WÜRTZ; DUSART, *Z.* 1867, 299—301).



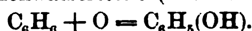
$$C_6H_5.SO_3H + 2KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3 + H_2O.$$

2. beim Behandeln der Amidoderivate mit wässriger salpetriger Säure:



$$C_6H_5.NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N.N.OH + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

3. durch direktes Einleiten von Sauerstoff in die mit etwas Chloraluminium versetzten und zum Kochen erhitzten Kohlenwasserstoffe (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 31, 463).



$$C_6H_6 + O = C_6H_5(OH).$$

4. Viele Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ zerfallen beim Erhitzen mit Baryt oder auch mit HBr, oder HJ in CO_2 und Phenole:



$$C_7H_6O_3 = CO_2 + C_6H_6O.$$

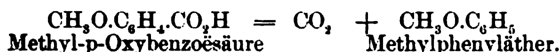
Phenol C_6H_6O und Kresol C_7H_8O entstehen bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen; Thymol $C_{10}H_{14}O$ ist ein natürlich vorkommendes Phenol. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe kann in den Phenolen durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Die Phenole verhalten sich in vielfacher Hinsicht den Alkoholen ähnlich und nähern sich den Säuren nur durch die gröfsere Beständigkeit ihrer, in Wasser gröfstentheils sehr leicht löslichen, Metallsalze.

Die Alkylderivate der Phenole gewinnt man durch Behandeln der Phenole mit 1 Mol. Aetzkali und 1 Mol. Alkyljodür:



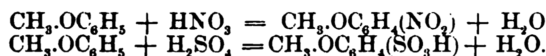
$$C_6H_5.OH + KHO + CH_3J = C_6H_5.OK + CH_3J + H_2O = C_6H_5.O.CH_3 + KJ + H_2O.$$

Eine zweite Bildungsweise besteht in dem Zerlegen der Alkylderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Glühen mit Baryt:



$$\underset{\text{Methyl-p-Oxybenzoësäure}}{CH_3O.C_6H_4.CO_2H} = CO_2 + \underset{\text{Methylphenyläther.}}{CH_3O.C_6H_5}$$

Die Alkylderivate der Phenole entsprechen den gemischten Aethern der Fettreihe. Wie Letztere werden sie durch Aetzkali nicht gespalten, wohl aber durch HBr oder HJ. Gegen Chlor, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxydationsmittel verhalten sie sich wie aromatische Kohlenwasserstoffe.



$$CH_3.OC_6H_5 + HNO_3 = CH_3.OC_6H_4(NO_2) + H_2O$$
$$CH_3.OC_6H_5 + H_2SO_4 = CH_3.OC_6H_4(SO_3H) + H_2O.$$

Die Verbindungen der Phenole mit sauerstoffhaltigen Säuren erhält man am besten bei der Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden auf Phenole. Durch Alkalien werden diese Verbindungen verseift. Im hohen Grade charakteristisch für die Phenole ist die Leichtigkeit, mit welcher aus ihnen Substitutionsprodukte dargestellt werden können. Nitrophenol bildet sich z. B. schon bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol, während Kohlenwasserstoffe nur von conc. Salpetersäure nitrirt werden. So grofs ist das Vermögen der Phenole Substitutionsprodukte zu bilden, dass das Nitrophenol sich leicht chloriren und bromiren lässt, währenddem Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe oder der Säuren nur schwer von Chlor angegriffen werden. (Das Umgekehrte, d. h. das Nitriren von Chlor- oder Bromderivaten gelingt sehr leicht.) Auch mit Schwefelsäure (gewöhnlicher, englischer) verbinden sich die Phenole leicht, dabei beständige Sulfonsäuren bildend.

Nähern sich daher die Phenole in mancher Hinsicht den Alkoholen, so entfernen sie sich von diesen wieder dadurch, dass heftige Oxydationsmittel, wie Chlor und Salpetersäure, nicht oxydirend, sondern substituirend einwirken. Eine glatte Oxydation der freien Phenole gelingt überhaupt nicht. Zwar absorbiren die Phenole, in Gegenwart von Alkalien, direkt Sauerstoff, auch reduciren sie (namentlich die mehratomigen Phenole) die Lösungen der edlen Metalle, aber diese und ähnliche Oxydationsvorgänge sind complicirt. Es treten Condensationen ein und die Produkte scheinen der Chinonreihe anzugehören. Es wird offenbar bei den Phenoloxydationen das Hydroxyl zunächst in Mitleidenschaft gezogen. Und in der That, ersetzt man den Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Alkyl, so verhält sich das Produkt — der Phenolalkyläther — gegen Oxydationsmittel (CrO_3) wie ein Kohlenwasserstoff, d. h. es wird nur die (direkt durch Kohlenstoff an den Kern gebunden) Seitenkette oxydirt. $CH_3.C_6H_4.OCH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.OCH_3 + H_2O$.

Die Phenole entstehen aus den Amidoderivaten der Carbüre C_nH_{2n-6} und können wieder in diese Basen zurückverwandelt werden, wenn man sie mit trocknem Chlorzinkammoniak (gebildet durch Sättigen von trocknem Chlorzink mit Ammoniakgas) auf 200—300° erhitzt. $C_6H_5.OH + NH_3 = C_6H_5.NH_2 + H_2O$ (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1298).

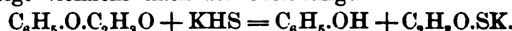
In höherer Temperatur und bei Gegenwart von Kali oder Natron verbinden sich die Phenole mit CO_2 zu Oxysäuren $C_nH_{2n-6}O_3$. Dieselbe Reaktion erfolgt beim Behandeln eines Gemenges von Phenol und Chlorkohlenstoff CCl_4 mit Natron. Wendet man hierbei Chloroform statt CCl_4 an, so entstehen die Aldehyde der Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$. $C_6H_5.OH + CHCl_3 + 3NaOH = OH.C_6H_4.COH + 3NaCl + 2H_2O$.

Eine allgemeine Reaktion der Phenole besteht darin, dass ihre wässrigen Lösungen mit neutralem Eisenchlorid eine blaue, grüne, rothe oder rothviolette Färbung zeigen. Die Färbung wird nur durch die Gegenwart des Hydroxyls bewirkt. Ist der Wasserstoff darin durch Radikale vertreten, so tritt keine Färbung ein. Die Nitroderivate der Phenole zeigen die Reaktion entweder gar nicht, oder in vermindertem Grade. Dafür

tritt die Färbung bei manchen Carboxylderivaten der Phenole (d. h. den Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$) auf (z. B. bei Salicylsäure $OH.C_6H_4.CO_2K$) (H. SCHIFF, *A.* 159, 164).

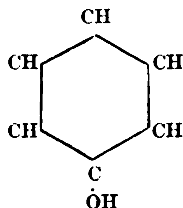
Schüttelt man Phenol mit conc. Schwefelsäure, der vorher $5^0/_0$ festes Kaliumnitrit zugesetzt sind, so färbt sich die Lösung braun, dann grün und zuletzt sehr bald blau. Diese Reaktion zeigen Phenol, Kresol, Thymol und mehratomige Phenole, wie Orcin, Resorcin, Phloroglucin (LIEBERMANN, *B.* 7, 248, 806, 1098).

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Phenole entstehen die Chlorderivate der Carbüre C_nH_{2n-6}. $C_6H_5.OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl$. Die Ausbeute an Chlorbenzol C_6H_5Cl bleibt aber weit hinter der Theorie zurück, da gleichzeitig grofse Mengen von Phosphorsäurephenylestern gebildet werden. Auch bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Phenole tritt kein einfacher Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel ein. Phenol liefert hierbei Thiophenol $C_6H_5.SH$, aber zugleich viel Nebenprodukte. Der Sauerstoff ist überhaupt ziemlich fest in den Phenolen gebunden, da er sich im aromatischen Kern befindet. Bei der Zerlegung von Essigsäurephenylester durch Kaliumsulfhydrat wird kein Thiophenol gebildet. Die Umsetzung erfolgt vielmehr nach der Gleichung:



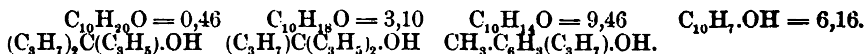
$$C_6H_5.O.C_2H_3O + KHS = C_6H_5.OH + C_2H_3O.SK.$$

Der an C_6H_5 gebundene Sauerstoff bleibt also, bei der Zerlegung, mit der Phenylgruppe verbunden. Stellt man die Phenole den Alkoholen an die Seite, so scheint es angezeigt, die Phenole als den tertiären Alkohole analoge Körper zu betrachten. In Letzteren ist das Hydroxyl mit einem nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatom verbunden, und ganz so ist auch das HO in Phenol gelagert:



Wie die Phenole unterliegen auch die tertiären Alkohole keiner so glatten, direkten Oxydation, wie die primären und sekundären Alkohole (s. oben).

Eine sehr bemerkenswerthe Analogie zwischen Phenolen und tertiären Alkoholen hat MENSCHUTKIN (*Ж.* 10, 385; *A.* 197, 220) bei der Aetherifikation der Phenole nachgewiesen. Erhitzt man Phenole mit Essigsäure auf 155°, so verläuft die Bildung der Essigsäureester durchaus wie bei den tertiären Alkoholen. Die absolute Anfangsgeschwindigkeit der Aetherifikation ist bei den Phenolen ebenso unbedeutend (0,55—1,45), wie bei den tertiären Alkoholen. Der Grenzwerth ist gering (Phenol = 8,64; Thymol = 9,46), ganz wie bei den tertiären Alkoholen, bei denen der geringe Grenzwerth gerade einen charakteristischen Unterschied der tertiären von den primären und sekundären Alkoholen bildet. Man kann die Phenole geradezu wie (ungesättigte) tertiäre Alkohole betrachten. Bei den ungesättigten tertiären Alkoholen steigt der Grenzwerth der Aetherifikation in dem Mafse, wie die einzelnen Alkohole sich von den gesättigten Alkoholen entfernen. Die Phenole schliefsen sich dieser Regelmäfsigkeit vollkommen an:



$C_{10}H_{20}O = 0,46$ — $C_{10}H_{18}O = 3,10$ — $C_{10}H_{14}O = 9,46$ — $C_{10}H_7.OH = 6,16$.
$(C_3H_7)_2C(C_3H_5).OH$ — $(C_3H_7)C(C_3H_5)_2.OH$ — $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).OH$.

In einem Punkte unterscheiden sich aber die Phenole durchaus von den tertiären Alkoholen. Letztere werden durch wasserentziehende Mittel leicht in Alkylene und Wasser gespalten. Nichts Aehnliches geschieht bei den Phenolen. Thymol wird z. B. von P_2O_5 wie folgt gespalten: $CH_3.C_6H_3(C_3H_7)OH = C_3H_6 + CH_3.C_6H_4(OH)$.

Den Phenolen kann direkt Sauerstoff entzogen werden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen sie in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über (BAEYER, *A.* 140, 295) $C_6H_5(OH) - O = C_6H_6$. — Methylphenyläther $CH_3O.C_6H_5$ wird aber durch Zinkstaub nicht reducirt.

1. Phenol (Carbolsäure) $C_6H_5.OH$. *Vorkommen.* Im Bibergeil (Castoreum) in sehr kleiner Menge (WÖHLER, *A.* 67, 360); im Kuhharne (STÄDELER, *A.* 77, 18). Normaler Menschenharn hält im Liter 4 mg Phenol (MUNK, *B.* 9, 1596); in pathologischem Harn steigt der Phenolgehalt bis auf 1,5575 g im Liter, und dieser hohe Phenolgehalt fällt stets zusammen mit hohem Indikangehalt (SALKOWSKI, *B.* 9, 1595). — ***Bildung.*** Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen, Knochen ... (REICHENBACH). Beim

Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit Kali. (Mit Natron erhält man viel weniger Phenol DEGENER, *J. pr.* [2] 17, 394). Beim Schmelzen der durch Absorption von Acetylen in rauchender Schwefelsäure gebildeten Sulfonsäure mit Kali (BERTHELOT, *Z.* 1869, 682). Beim Schütteln von Benzol mit Palladiumwasserstoff (mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech) und Wasser, unter Luftzutritt (HOPPE, *B.* 12, 1552); bei der Oxydation von Benzol durch Wasserstoffsuperoxyd oder nascirendes Ozon (LEEDS, *B.* 14, 976). — Bei der Fäulniss von Albuminaten mit Pankreas, neben Indol (BAUMANN, *B.* 10, 685; vrgl. ODERMATT, *J. pr.* [2] 18, 249), daher auch in den menschlichen Fäces in kleiner Menge (BRIEGER, *J. pr.* [2] 17, 134). — *Darstellung.* Aus Steinkohlentheeröl. Das schwere Theeröl (Siedep.: 150—180°) wird mit Aetznatron, Kalk oder Natronkalk behandelt und dadurch Phenol und Kresol ausgezogen. In die conc. Lösung gehen namhafte Mengen von Kohlenwasserstoffen (Naphtalin u. s. w.) über. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fallen die Kohlenwasserstoffe aus. Man giebt nun zu der Lösung $^1/_6$—$^1/_8$ der zum Ausfällen des Phenols nöthigen Salzsäure, wodurch wesentlich harzige Beimengungen entfernt werden. Durch ein weiteres $^1/_6$—$^1/_8$ Säure werden die homologen Phenole gefällt. Der letzte Niederschlag besteht aus reinem Phenol. Man reinigt es durch Destillation. Eine geringe Menge Wasser verhindert schon die Krystallisation des Phenols. Man entfernt das Wasser dadurch, dass man durch das beinahe zum Sieden erhitzte Phenol trockne Luft leitet. — Aus einem rohen Phenol lassen sich auch dadurch die Homologen entfernen, dass man dasselbe wiederholt mit kleinen Mengen Aetznatron behandelt. Die ersten Auszüge enthalten das reinere Phenol (H. MÜLLER, *Z.* 1865, 270). CALVERT (*Z.* 1865, 530) empfiehlt, 4 Thle. Phenol mit 1 Thle. Wasser zu schütteln, das Gemisch auf +4° abzukühlen und das sich hierbei abscheidende Hydrat $C_6H_6O + {}^1/_2H_2O$ abzufiltriren und für sich zu destilliren. Erst geht Wasser und dann reines Phenol über.

Grofse, rhombische (LAURENT) Nadeln. Riecht eigenthümlich. Schmelzp.: 40—41°; Siedep.: 180—180,5° (HAMBERG, *B.* 4, 751); 182,3° bei 760 mm (LADENBURG); 188,3° (cor.) (KOPP, *A.* 95, 312); 102° bei 40 mm (KÖRNER, *A.* 139, 202). Spec. Gew. = 1,0597 bei 32,9° (KOPP); 1,0561 bei 46° und 1,0469 bei 56° (LADENBURG, *B.* 7, 1687); 1,065 bei 18° (LAURENT). Löst sich in 15 Thln. Wasser bei 16—17° und in 2 Vol. Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) bei 40° (HAMBERG). Mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether.

Phenol, durch eine glühende Röhre geleitet, erzeugt Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und wenig Phenanthren (KRAMERS, *A.* 189, 129). — CrO_2Cl_2 wirkt sehr heftig auf Phenol und erzeugt Hydrochinonäther $O(C_6H_4.OH)_2$. — Bei der Destillation von Phenol über PbO entsteht Diphenylenoxyd [s. Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$] und ein Körper $C_{18}H_8O_2$ (s. Phenole $C_nH_{2n-18}O_2$). — Phenol kann durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 280—300° in Anilin umgewandelt werden; dabei entstehen gleichzeitig Diphenylamin und Phenyläther $(C_6H_5)_2O$ (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1299). — Bei der Destillation von Phenol mit P_2S_5 werden außer Thiophenol, Benzol, Phenylsulfid und Diphenylendisulfid erhalten. Die letzteren 3 Körper offenbar durch Zerlegung von zuerst gebildeten Thiophosphorsäurephenolestern (GRAEBE, *A.* 179, 179). — Cyansäuredampf, in Phenol geleitet, bildet Allophansäure-Phenylester. — Beim Schmelzen von Phenol mit Kali entstehen Salicylsäure, m-Oxybenzoësäure und zwei isomere Diphenole $C_{12}H_8(OH)_2$ (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1322); beim Schmelzen mit Natron werden Brenzkatechin, Resorcin und Phloroglucin (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 417) oder isomeres Phenolglucin (?) gebildet. Beim Erwärmen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thle. Chloraluminium entstehen Benzol, Phenyläther und Methylendiphenylenoxyd $CH_2(C_6H_4)_2O$ (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). — Sehr giftig (WÖHLER, FRERICHS, *A.* 65, 341). Coagulirt Eiweifs und wirkt fäulnisswidrig. (Anwendung des Phenols als Desinfektionsmittel. Das Räuchern des Fleisches oder das Behandeln desselben mit Holzgeist beruht auf der Wirkung des im Rauche oder im Holzessig enthaltenen Phenols).

Reaktionen des Phenols. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bei Gegenwart von Alkohol tritt die Reaktion nicht ein (HESSE, *A.* 182, 161). — Man versetzt die (wässrige) Lösung mit $^1/_4$ Vol. Ammoniak, dann mit einigen Tropfen Chlorkalklösung (1 Thl. Chlorkalk auf 20 Thle. H_2O) und erwärmt gelinde. Sofort oder (bei sehr geringem Gehalt) nach einigen Minuten tritt Blaufärbung ein (LEX, *B.* 3, 458; SALKOWSKI, *Fr.* 11, 316). Eine blaue Färbung entsteht auch, wenn eine mit NH_3 versetzte alkoholische Phenollösung längere Zeit mit Luft in Berührung bleibt (PHIPSON, *J.* 1873, 722). — Färbt sich mit salpetrige Säure haltiger Schwefelsäure zuletzt blau (LIEBERMANN). — MILLON's Reagenz (eine salpetrige Säure haltende Lösung von Quecksilbernitrat) giebt beim Kochen mit Phenol einen gelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure mit tiefrother Farbe löst. Hierdurch wird noch $^1/_{2000000}$ Phenol angezeigt. Ebenso verhält sich Salicylsäure (ALMÉN, *J.* 1878, 1079). — Bromwasser erzeugt in einer Phenollösung einen gelblich-weifsen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol. (Sehr empfindliche Reaktion). Der Niederschlag geht beim Behandeln mit Natriumamalgam wieder in Phenol über (LANDOLT, *B.* 4, 770).

Quantitative Bestimmung des Phenols. Durch Fällung mit Brom als Tribromphenol (LANDOLT). Man versetzt die wässrige Phenollösung (etwa 0,1 g Phenol haltend) mit 100 ccm einer Normallösung von Brom in Natronlauge (9 g $NaBrO_3$ + 5NaBr im Liter) und giebt 5 ccm conc. HCl hinzu. Man schüttelt das Gemenge im Stöpselglase und bestimmt nach 15 Minuten das überschüssige Brom durch Hinzufügen von 10 ccm Jodkaliumlösung (125 g KJ im Liter) und Titriren mit (10procentiger Normal-natriumhyposulfitlösung (KOPPESCHAAR, *Fr.* 15, 233; vrgl. DEGENER, *J. pr.* [2] 17, 390).

Verbindungen des Phenols. **Hydrat** $C_6H_6O + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 16° (CALVERT, *Z.* 1865, 531).

$K.C_6H_5O$. Wird rein erhalten durch Auflösen von Kalium in Phenol, wobei gleichzeitig die Luft durch einen Wasserstoffstrom zu entfernen ist (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 36). — Nadeln, äußerst hygroskopisch. Oxydirt sich rasch an der Luft. (Vrgl. ROMEI, *Bl.* 11, 121.) — Auch beim Kochen von Phenol mit Potaschelösung entsteht Kaliumphenol (BAUMANN, *B.* 10, 686). — Kalkhydrat löst sich in Phenollösung unter Bildung eines basischen Salzes (?) (RUNGE). — $Ba(C_6H_5O)_2 + 2H_2O$. Krystallrinden (LAURENT). — $C_6H_5O.Hg(OH)$ (?). *Bildung.* Aus dem Kalisalz und $HgCl_2$ (ROMEI). — Rother Niederschlag. — $Al(OC_6H_5)_3$. *Darstellung.* Wie die Aethylverbindung (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9). — $Tl(OC_6H_5)$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (KUHLMANN, *J.* 1864, 254). — $C_6H_6O.PbO$ (RUNGE; CALVERT, *Z.* 1865, 531). Entsteht durch Lösen von Bleioxyd in Phenol. — Ein noch basischeres Salz $4C_6H_6O.3PbO$ erhält man beim Fällen von Phenol mit Bleiessig (R., C.). — $2C_6H_6O.3CuO$ (?). *Bildung.* Aus dem Kalisalz und $CuSO_4$ (ROMEI).

Methylphenyläther (Anisol) $C_7H_8O = CH_3.OC_6H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Anissäure (Methyl-p-Oxybenzoësäure) oder salicylsaurem Methylester (Gaultheriaöl) mit Baryt (CAHOURS, *A.* 41, 69; 48, 65; 52, 327). Aus Phenol, Kali und Jodmethyl (CAHOURS, *A.* 78, 226). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 152°; spec. Gew. = 0,991 bei 15°. Wird von Salzsäure bei 120—130° nicht angegriffen, spaltet sich aber mit conc. HJ bei 130—140° in Phenol und Jodmethyl (GRAEBE, *A.* 139, 149). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Zinkstaub (GRAEBE, *A.* 152, 66).

Aethylphenyläther (Phenätol) $C_8H_{10}O = C_2H_5.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Salicylsäureäthylester und Baryt (BALY, *A.* 70, 269; CAHOURS, *A.* 74, 314). Aus Phenol, Kali und Jodäthyl (CAHOURS, *A.* 78, 226). — Siedep.: 172° (C.); 175° (B.)

Propylphenyläther $C_9H_{12}O = C_3H_7.OC_6H_5$. Siedep.: 190—191°. Spec. Gew. = 0,9686 bei 20° (CAHOURS, *Bl.* 21, 78).

Isopropylphenyläther $C_3H_7.OC_6H_5$. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,958 bei 0°, = 0,947 bei 12,5° (SILVA, *Z.* 1870, 249).

Isobutylphenyläther $C_{10}H_{14}O = C_4H_9.OC_6H_5$. Siedep.: 198°; spec. Gew. = 0,9388 bei 16° (RIESS, *B.* 3, 780).

Isoamylphenyläther $C_{11}H_{16}O = C_5H_{11}.OC_6H_5$. Siedep.: 224—225° (CAHOURS, *A.* 78, 227).

Allylphenyläther $C_9H_{10}O = C_3H_5.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Bromallyl und Natriumphenylat (HENRY, *B.* 5, 455). Siedep.: 192—195°. Flüssig.

Aethylenphenyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_4(OC_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromür und Kaliumphenylat bei 140° (BURR, *Z.* 1869, 165). — Krystalle. Schmelzp.: 98,5°; 95° (LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem und in Aether.

Tetrabromäthylenphenyläther $C_{14}H_{10}Br_4O_2 = C_2H_4(OC_6H_3Br_2)_2$ (?). *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Aethylenphenyläther in Chloroform mit Brom (LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). — Kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter 100°. Fast unlöslich in kaltem Chloroform.

Verbindung $C_9H_{10}O_2 = CH_2.CH.CH_2.OC_6H_5$ (O-Brücke zwischen CH_2 und CH). *Bildung.* Entsteht beim Behandeln von Epichlorhydrin mit alkoholischem Kaliumphenylat (LIPPMANN, *J.* 1870, 548). — Rhombische Krystalle.

Disulfonsäure $C_2H_4(OC_6H_4.SO_3H)_2$, siehe Phenoldisulfonsäure.

Verbindung $C_6H_5O.S.CHCl_2$ s. S. 893.

Phenolylglykosid $C_{12}H_{16}O_6 = C_6H_{11}O_5(OC_6H_5)$. *Bildung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Acetochlorhydrose und Kaliumphenylat (MICHAEL, *J.* 1879, 958). $C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + C_6H_5.OK + 4C_2H_5.OH = C_6H_{11}O_5(OC_6H_5) + KCl + 4C_2H_5.C_2H_3O_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 171—172°. Löslich in kaltem Wasser und noch leichter

n heifsem. Zerfällt mit Emulsin oder durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glykose und Phenol. Rechtsdrehend.

Phenyläther $C_{12}H_{10}O = (C_6H_5)_2O$ (HOFFMEISTER, *A.* 159, 191). *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von benzoësaurem Kupfer (LIMPRICHT, LIST, *A.* 90, 209). Beim Erwärmen von Diazobenzolsulfat mit Phenol. $C_6H_5N_2.HSO_4 + C_6H_5.OH = (C_6H_5)_2O + N_2 + H_2SO_4$. Beim Erwärmen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Aluminiumchlorid (MERZ, WEITH, *B.* 14, 190). — Scheidet sich aus den Lösungen ölig aus, erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln oder dreiseitigen Säulen. Riecht nach Geranium. Schmelzp.: 28° (H.); Siedep.: 252—253° (M., W.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sehr beständig. PCl_5 wirkt chlorirend. Jodwasserstoff ist bei 250° ohne Wirkung. Eine Lösung von CrO_3 in Essigsäure wirkt nicht ein. Wird beim Glühen mit Zinkstaub nicht verändert. Beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4 entsteht eine Disulfonsäure.

Dibromphenyläther $C_{12}H_8Br_2O = (C_6H_4Br)_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Phenyläther in CS_2 (HOFFMEISTER). — Lange Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 53—55°; (H.); 58,5° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und in jedem Verhältniss in Aether.

Dinitrophenyläther $C_{12}H_8N_2O_5 = (C_6H_4.NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Phenyläther in rauchender Salpetersäure (HOFFMEISTER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure.

Diamidophenyläther $C_{12}H_{12}N_2O = (C_6H_4.NH_2)_2O$. *Darstellung.* Aus Dinitrophenyläther mit Zinn und Salzsäure (HOFFMEISTER). — Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 185°. Nicht unzersetzt flüchtig. — Das Sulfat krystallisirt in Nadeln, die sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen.

Phenylätherdisulfonsäure — siehe Phenolsulfonsäure.

Dioxydimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2O_2 = O_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dithiodimethylanilin $S_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Eisenchlorid (HANIMANN, HANHART, *B.* 12, 681). — Krystallisirt. Schmelzp.: 90,4°. Schwache Base.

Verbindungen des Phenols mit unorganischen Säuren.

Borsäurephenylester. 1. Phenylborat $C_6H_5.BO_2$. *Bildung.* Man erhitzt eine halbe Stunde lang 2 Thle. B_2O_3 mit 3 Thln. Phenol zum Sieden und zieht mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers und freien Phenols bleibt Phenylborat zurück, gemengt mit Phenyltriborat. Man erhitzt es mit Alkohol auf 150—180°, wodurch das Triborat in Monoborat übergeht (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 202). — Bildet bei 20° eine terpentinartige Substanz. Zersetzt sich nicht bei 250°, zerfällt aber bei 350° in Triborat und Tetraphenyldiborat.

2. Phenyltriborat $C_6H_5.B_3O_5$. *Bildung.* Man erhitzt mehrere Stunden lang ein Gemenge von B_2O_3 und Phenol zum Sieden (SCHIFF). — Orangefarbene, glasige Masse. Fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Wird von kaltem Wasser langsam, rasch von heifsem zersetzt. Löst sich in erwärmtem Vitriolöl unter Abscheidung von Borsäure und Bildung von Phenolsulfonsäure. Alkohol wirkt bei 150—180° nach der Gleichung ein: $C_6H_5.B_3O_5 + 3C_2H_6O = C_6H_5.BO_2 + (C_2H_5)_3BO_3 + B(OH)_3$.

3. Tetraphenyldiborat $(C_6H_5)_4.B_2O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenyltriborat, beim Erhitzen des Monoborates auf 350°. $5C_6H_5.BO_2 = (C_6H_5)_4B_2O_5 + C_6H_5.B_3O_5$. Erhitzt man 12 Stunden lang Triäthylborat mit Phenol auf 160—180°, so werden Tetraphenylborat und Aethylphenyläther gebildet (SCHIFF). $2B(OC_2H_5)_3 + 5C_6H_6O = (C_6H_5)_4B_2O_5 + C_2H_5O.C_6H_5 + 5C_2H_5.OH$. — Gelbgrüne, dichroïtische Flüssigkeit, von der Consistenz des Ricinusöles. Spec. Gew. = 1,124 bei 0°; = 1,106 bei 20°. Wird durch Wasser sogleich zersetzt; ebenso beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4.

Phosphorsäurephenylester. 1. Triphenylphosphat $C_{18}H_{15}PO_4 = (C_6H_5)_3PO_4$. *Bildung.* Aus Phenol und PCl_5, neben Chlorbenzol C_6H_5Cl (SCRUGHAM, *A.* 92, 317). Die über 350° siedenden Theile des Reaktionsproduktes werden durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge gereinigt und dann aus Aether umkrystallisirt. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 45° (JACOBSEN, *B.* 8, 1523). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Krystallisirt unverändert aus conc. Schwefelsäure. Giebt beim Kochen mit alkoholischer Barytlösung diphenylphosphorsaures Salz.

2. Diphenylphosphorsäure $C_{12}H_{11}PO_4 = (C_6H_5O)_2PO(OH)$. *Bildung.* Beim Eintragen von P_2O_5 in Phenol entstehen Phenyl- und Diphenylphosphorsäure. Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit $Cu(OH)_2$, wodurch das sehr schwer lösliche Kupfersalz der Phenylphosphorsäure erhalten wird (REMROLD, *Z.* 1866, 651). Diphenylphosphorsäure bekam

R. nur zufällig rein. Wahrscheinlich wird sich dieselbe durch Zersetzen von Triphenyl phosphat mit der theoretischen Menge Alkali (oder Baryt) leichter rein erhalten lassen (vrgl. GLUTZ, *A.* 143, 193). — Die freie Säure ist ölig, erstarrt selbst im Kältegemisch nicht. Löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol (JACOBSEN) und Aether (GLUTZ).

$Ba(C_{12}H_{10}PO_4)_2$. Warzig gruppirte Nadeln (R.). — $Ag.C_{12}H_{10}PO_4$. Nadeln (G.).

Diphenylphosphorsaures Anilin $C_6H_5(NH_2).(C_6H_5)_2PO_4H$. *Darstellung.* Ein menge gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin wird auf $POCl_3$ getropft (WALLACH, HEYMER, *B.* 8, 1235). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: gegen 160°. Reagirt sauer. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in verdünnter Natronlauge.

Chlorid $(C_6H_5O)_2PO.Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Chlorid der Phenylphosphorsäure, beim Eintragen von (1 Mol.) Phenol in (1 Mol.) $POCl_3$ (JACOBSEN, *B.* 8, 1521). Man destillirt und erhält zunächst Phenylphosphorsäurechlorid (Siedep.: 241—243°), später destillirt Diphenylphosphorsäurechlorid. — Dickflüssig. Siedep.: 314—316° bei 272 mm. Wird von Wasser und verdünnten Alkalien in der Kälte sehr langsam zersetzt.

Anilid der Diphenylphosphorsäure $C_{18}H_{16}NPO_3 = (C_6H_5O)_2PO.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Man lässt ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin auf PCl_5 tropfen (WALLACH, HEYMER). $3C_6H_5.OH + NH_2(C_6H_5) + PCl_5 = (C_6H_5O)_2PO.NH(C_6H_5) + C_6H_5Cl + 4HCl$. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, abwechselnd mit Natron und mit conc. Salzsäure geschüttelt und schliefslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 127—129°. Reagirt neutral. Unlöslich in Säuren und Alkalien, äufserst schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation unter Abgabe von Phenol und Anilin.

Phenylphosphorsäure $(C_6H_5O)PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Phenol und P_2O_5 (s. Diphenylphosphorsäure). — Die freie Säure krystallisirt in derben Nadeln. Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 97—98°. Zerfällt bei der Destillation in Phenol und Metaphosphorsäure (JACOBSEN. *B.* 8, 1521). — $Ca(C_6H_5PO_4)_2$. Dünne Nadeln. — $Ba(C_6H_5PO_4)_2$. Säulen. Sehr löslich in Wasser (JACOBSEN). — $Cu(C_6H_5PO_4)_2$ (bei 100°). Lichtblaue Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser (REMBOLD).

Chlorid $(C_6H_5O)PO.Cl_2$. *Bildung.* Aus Phenol und $POCl_3$ (s. Diphenylphosphorsäurechlorid) (JACOBSEN). — Schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 241 bis 243°. Setzt sich mit Wasser lebhaft in Salzsäure und Phenylphosphorsäure um.

Thiophosphorsäurephenylester. 1. Triphenylthiophosphat $PS(OC_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenol mit $PSCl_3$ (SCHWARZE, *J. pr.* (2) 10, 233). — Nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 49°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Siedet nicht ganz unzersetzt oberhalb 360°. Färbt sich am Lichte roth. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Aus der alkoholischen Lösung fällt auf Zusatz von Thalliumlösung Schwefelthallium aus, unter Bildung von Phenylphosphat (?).

2. Triphenyltrithiophosphat $PO(SC_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Thiophenol mit $POCl_3$ (SCHWARZE). — Prismen. Schmelzp.: 72°. Nicht unzersetzt flüchtig. Zersetzt sich bereits bei gelindem Erwärmen mit Wasser; hierbei scheiden sich unlösliche Verbindungen ab, während geschwefelte Phenylphosphorsäuren gelöst bleiben.

3. Triphenylperthiophosphat $(C_6H_5)_3PS_4$. *Bildung.* Aus Thiophenol $C_6H_5.SH$ und $PSCl_3$ (SCHWARZE). — Seidenglänzende Nadeln. Schmelzp.: 86°. Unlöslich in Wasser löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Gewöhnliche, conc. Salpetersäure ist ohne Wirkung.

Verbindungen des Phenols mit organischen Säuren.

Essigsaurer Phenylester $C_8H_8O_2 = C_6H_5.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Phenol und Chloracetyl (CAHOURS, *A.* 92, 316); beim Kochen von Phenylphosphat mit Kaliumacetat und Alkohol (SCRUGHAM, *A.* 92, 317; beim Erhitzen von Bleiacetat mit Phenol und CS_2 auf 170° (BROUGHTON, *A. Spl.* 4, 121); beim Kochen von Acetamid mit Phenol (GUARESCHI, *A.* 171, 142). — Flüssig. Siedep.: 190° (LAUTH); 190—194° (GUARESCHI), 193° (HODGKINSON, PERKIN, *Soc.* 37, 487); 200° (BROUGHTON). Spec. Gew. = 1,074 (B.). Wird von Kalilösung verseift. Beim Erhitzen mit Anilin entstehen Phenol und Acetanilid (L.). Alkoholisches Kaliumsulfhydrat wirkt sehr leicht ein, unter Bildung von thiacetsaurem Kalium und Phenol (KEKULÉ, *Z.* 1867, 196). — Natrium wirkt heftig ein und erzeugt neben anderen Körpern, Essigäther $C_2H_5.C_2H_3O_2$, die Natriumsalze von Phenol, Essigsäure und Salicylsäure, sowie zwei krystallisirte Verbindungen $C_{15}H_{12}O_3$ und $C_{18}H_{14}O_4$. Der Körper $C_{15}H_{12}O_3$ schmilzt bei 48°; spec. Gew. = 1,026; leicht löslich in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Der Körper $C_{18}H_{14}O_4$ ist viel wenig in Alkohol löslich krystallisirt in feinen, gelben Nadeln und schmilzt bei 138°; spec. Gew. = 1,076 (HODGKINSON, PERKIN).

Chloressigsaurer Phenylester $C_8H_7ClO_2 = C_6H_5.C_2H_2ClO_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_2ClO.Cl$ und Phenol (PREVOST, *J. pr.* [2] 4, 379). — Nadeln. Schmelzp.: 40,2°. Siedep.: 230—235°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amidoessigsaurer Phenylester $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.C_2H_2(NH_2)O_2$. *Bildung.* Aus chloressigsaurem Phenyl und alkoholischem Ammoniak bei 140° (PREVOST). — Schwach sauer reagirende Nadeln. Löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Önanthsaurer Phenylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5.C_7H_{13}O_2$. *Bildung.* Aus $C_7H_{13}O.Cl$ und Phenol (CAHOURS, *C. r.* 39, 257). — Siedep.: 275—280°.

Caprylsaurer Phenylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5.C_8H_{15}O_2$. Siedep.: 300° (CAHOURS).

Phenylglykolsäure $C_8H_8O_3 = C_6H_5O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Natriumphenylat und Chloressigsäure bei 150° (HEINTZ, *J.* 1859, 361). — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Phenol mit 1 Thl. Chloressigsäure und setzt allmählich 4 Thle. Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) hinzu. Es scheidet sich phenylglykolsaures Natrium aus, das man abpresst und mit verd. HCl zerlegt (GIACOSA, *J. pr.* (2) 19, 396). — Eine gröfsere Ausbeute wird erzielt durch ein gelindes Erhitzen von 12 Thln. monchloressigsaurem Natrium mit 10 Thln. Phenolnatrium, in einer Pfanne, über freiem Feuer (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 269). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Scheidet sich beim Fällen aus den Salzen zunächst milchig aus. Mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Schmelzp.: 96°, siedet unter geringer Zersetzung bei 285° (FRITZSCHE). Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Giebt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure Dinitrophenol. 100 Thle. Wasser lösen etwas mehr als 1 Thl. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Bromwasser einen krystallinischen Niederschlag von Bromphenylglykolsäure $C_8H_7BrO_3$ (GIACOSA). — Nicht giftig; stark antiseptisch (Fr.). — $NH_4.C_8H_7O_3$ (Fr.). — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (aus absol. Alkohol). — $K.\bar{A}$ (bei 110°) (GIACOSA). — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (Fr.) — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, dünne Blätter. In Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz (Fr.). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Schwer lösliche Nadeln. — Das Natriumsalz giebt mit Bleiacetat und Quecksilberoxydulnitrat Niederschläge.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_8H_7O_3$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (F. P. FRITZSCHE, *J. pr.* (2) 20, 275). — Flüssig. Siedep.: 245°; spec. Gew. = 1,150 bei 17,5°.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5.C_8H_7O_3$. Flüssig. Siedep.: 251°; spec. Gew. = 1,104 bei 17,5° (FRITZSCHE).

Amid $C_8H_9NO_2 = C_8H_7O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und conc. wässrigem Ammoniak, in der Kälte (FRITZSCHE). — Nadeln. Schmelzp.: 101,5°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2 = C_8H_7O_2.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der Säure mit Anilin auf 150° (FRITZSCHE). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

Nitril $C_8H_7NO = C_6H_5O.CH_2.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (FRITZSCHE). — Flüssig. Siedep.: 235—238°. Spec. Gew. = 1,09 bei 17,5°.

Thioamid $C_8H_9NSO = C_6H_5O.CH_2.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in das mit etwas alkoholischem Ammoniak versetzte Nitril (FRITZSCHE). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in NH_3, Phenylglykolsäure und Schwefelalkali.

Phenylmilchsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3.CH(OC_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Verdampfen der wässrigen Lösungen von α-chlorpropionsaurem Natrium und Phenolnatrium (auf 25 g α-$C_3H_5ClO_2$, 24 g trocknes C_6H_5ONa) (SAARBACH, *J. pr.* (2) 21, 152). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In der wässrigen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine gelbliche Färbung. Beim Erwärmen mit Bromwasser entsteht Bromphenylmilchsäure (s. Bromphenol). — $Na.C_9H_9O_3$. Nadeln; schwer löslich in Alkohol. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze Säulen, sehr schwer löslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln, schwärzt sich rasch am Licht.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5.C_9H_9O_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. — Chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 243—244°; spec. Gew. = 1,360 bei 17,5°.

Amid $C_9H_9O_2.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen des Aethylesters mit wässrigem Ammoniak. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Verbindet sich mit Salzsäure und Schwefelsäure.

Oxaminsaurer Phenylester $C_8H_7NO_3 = NH_2.C_2O_2.OC_6H_5$. *Bildung.* Beim Ueber-

giefsen von Oxamethanchlorid $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ mit Phenol (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507). — Nadeln. Schmelzp.: 132°.

Bernsteinsaurer Phenylester $C_{16}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2.C_4H_4O_4$. *Bildung.* Aus Succinylchlorid und Phenol (WESELSKY, *B.* 2, 519). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Siedet unzersetzt bei 330°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol, CS_2. Zerfällt durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat in Phenol nnd thiobernsteinsaures Kalium.

Kohlensaurer Phenylester $C_{13}H_{10}O_3 = (C_6H_5)_2.CO_3$. *Bildung.* 3 Thln. Phenol und 2 Thln. $COCl_2$ werden im Rohr auf 140—150° erhitzt (KEMPF, *J. pr.* (2) 1, 404). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali leicht in Phenol und K_2CO_3.

Kohlensaurer Aethylphenylester $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und Kaliumphenylat (FATIANOW, *J.* 1864, 477). — Oel. Siedep.: 234°; spec. Gew. = 1,117 bei 0°. Wird beim Kochen mit Barytwasser verseift.

Carbaminsaurer Phenylester $C_7H_7NO_2 = NH_2.CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenol mit $COCl_2$ auf 140° entstehen kohlensaurer Phenylester und wahrscheinlich chlorameisensaurer Phenylester $C_6H_5.CClO_2$. Destillirt man das Produkt, so geht Letzterer über, während Phenylcarbonat im Rückstande bleibt. Der chlorameisensaure Phenylester wurde nicht rein erhalten. Leitet man in seine ätherische Lösung Ammoniakgas, so fällt Salmiak nieder und aus dem Filtrat krystallisirt carbaminsaurer Phenylester (KEMPF, *J. pr.* (2) 1, 405). — Blättchen. Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Zerfällt mit Natron in Phenol, CO_2 und NH_3. Giebt mit conc. NH_3, bei 140°, Phenol und Harnstoff.

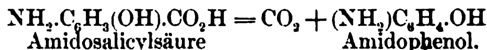
Carbanilidsaurer Phenylester $C_{13}H_{11}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylisocyanat und Phenol; aus Diphenyldicyanat und Phenol (HOFMANN, *B.* 4, 249). — Nadeln. Schmelzp.: 122°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Phenylisocyanat, Phenylisocyanurat u. s. w. (S. 910).

Allophansaurer Phenylester $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Einleiten von Cyansäuredampf in Phenol (TUTTLE, *J.* 1857, 451). $C_6H_6O + 2CNOH = C_8H_8N_2O_3$. — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt schon unter 150° in Phenol und Cyanursäure. Alkoholisches Kali oder Barytwasser erzeugen, in der Kälte, allophansaures Salz.

Phenol und Aldehyde. Bei der Einwirkung von conc. Salzsäure auf ein Gemenge von Methylenacetat und Phenol entsteht ein farbloses Harz (BAEYER, *B.* 5, 1095). — Phenol, Aldehyd $C_2H_4O_2$ und conc. H_2SO_4, — Phenol, Bittermandelöl und conc. H_2SO_4: BAEYER, *B.* 5, 26.

Substitutionsprodukte des Phenols. Im Phenol können durch direkte Einwirkung 5 Atome Wasserstoff durch Chlor oder Brom vertreten werden. Das Nitriren des Phenols führt nur bis zum Trinitrophenol. Jod wirkt nicht auf Phenol. Eine Jodirung erfolgt aber, wenn gleichzeitig Quecksilberoxyd zugesetzt wird. Oder man lässt Jod und Jodsäure einwirken. — Bei der ersten Einwirkung von Chlor, Salpetersäure u. s. w. auf Phenol entstehen p- und o-Derivate, die sich durch ihre verschiedene Flüchtigkeit trennen lassen. — Eine zweite, allgemeine Bildungsweise der substituirten Phenole beruht auf der Zerlegung der substituirten Aniline mit salpetriger Säure. Man versetzt dieselben mit (1 Mol.) verd. H_2SO_4 und (1 Mol.) Kaliumnitrit und kocht (s. S. 985). — Endlich werden substituirte Phenole erhalten bei der Zersetzung substituirter Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Glühen mit BaO:



$$NH_2.C_6H_3(OH).CO_2H = CO_2 + (NH_2)C_6H_4.OH$$

Amidosalicylsäure Amidophenol.

Die halogen-substituirten Phenole haben einen mehr sauren Charakter als das Phenol, und zwar steigen die negativen Eigenschaften, je mehr Wasserstoffatome im Phenol substituirt sind. Das Trinitrophenol verhält sich gegen Basen, Alkohole, PCl_5 u. s. w. durchaus wie eine kräftige, einbasische Säure.

Durch Natriumamalgam wird das Cl, Br oder J in dem substituirten Phenole wieder gegen Wasserstoff ausgetauscht. — PCl_5 oder PBr_5 ersetzen in den Phenolen den Wasserrest durch Chlor, resp. Brom. — Beim Schmelzen mit Kali wird in den halogen-substituirten Phenolen das Halogen gegen Hydroxyl ausgetauscht. Dabei treten aber zuweilen Umlagerungen ein, so dass das beim Schmelzen mit Kali entstandene Oxyphenol nicht immer, in der Constitution, dem substituirten Phenol entspricht. Alle drei Bromphenole $C_6H_4Br.OH$ geben z. B. beim Schmelzen mit Kali Resorcin $C_6H_4(OH)_2$.

Chlorphenole $C_6H_4Cl.OH$. 1. o-Chlorphenol. *Bildung.* Aus o-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen Cl (SCHMITT, COOK, *B.* 1, 67); beim Chloriren von Phenol, neben p-Chlorphenol (FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 303); aus o-Chloranilin mit salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 39). — Flüssig. Riecht unangenehm, anhaftend. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 7°; Siedep.: 175—176° (i. D.) (KRAMERS, *A.* 173, 331). Giebt beim Schmelzen mit Kali Brenzkatechin. Beim Nitriren entstehen zunächst zwei Chlornitrophenole. — PCl_5 erzeugt o-Dichlorbenzol.

Methyläther (o-Chloranisol) $CH_3O.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Aus Guajakol OH. $C_6H_4.OCH_3$ und PCl_5; aus o-Chlorphenol, Kali, Holzgeist und Jodmethyl (FISCHLI, *B.* 11, 1463).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4Cl$. Siedep.: 208—208,5°. Flüssig (BEILSTEIN, KURBATOW).

2. m-Chlorphenol. *Bildung.* Aus m-Chloranilin und salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW. *A.* 176, 45). — Krystalle. Schmelzp.: 28,5° (UHLEMANN, *B.* 11, 1161). Siedep.: 214° (i. D.) (B., K.).

3. p-Chlorphenol. *Bildung.* Bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Phenol (DUBOIS, *Z.* 1866, 705); beim Chloriren von Phenol (DUBOIS, *Z.* 1867, 205); aus p-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen Cl (SCHMITT, COOK, *B.* 1, 67); aus p-Chloranilin mit salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* 176, 30; vrgl. *B.* 5, 248). — Krystalle. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 217° (B., K.). Spec. Gew. = 1,306 bei 20,5° (im flüssigen, also nicht völlig reinen Zustande) (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 125). Besitzt einen schwachen, unangenehmen, sehr anhaftenden Geruch. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, . . . Unlöslich in kohlensauren Alkalien. Giebt beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon (P., B.); giebt Resorcin, aber kein Hydrochinon (FAUST, *B.* 6, 1022); giebt Resorcin und Hydrochinon (PETERSEN, *B.* 6, 1399).

Methyläther $CH_3O.C_6H_4Cl$. *Darstellung.* Aus Chlorphenol, CH_3J und KHO (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 30). Aus Anisol $CH_3.OC_6H_5$ und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 710). — Siedep.: 198—202°. Erstarrt nicht bei — 18°. Wird beim Behandeln mit Natrium und CO_2 nicht angegriffen.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4Cl$. Krystalle. Schmelzp.: 21°; Siedep.: 210—212° (BEILSTEIN, KURBATOW).

Chlorphenylphosphorsäure $C_6H_6ClPO_4 = C_6H_4Cl.O.PO(OH)_2$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure $C_6H_4Cl.O.POCl_2$ entsteht, neben $POCl_3$, und p-$C_6H_4Cl_2$, bei der Einwirkung von (2 Thln.) PCl_5 auf (1 Thl.) Phenol (KEKULÉ, *B.* 6, 944). — Es ist flüssig, siedet bei 265°, zieht begierig Feuchtigkeit an und zersetzt sich mit Wasser in HCl und Chlorphenylphosphorsäure. — Die freie Säure krystallisirt, schmilzt bei 80—81° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether (KEKULÉ, BARBAGLIA, *B.* 5, 877). Zersetzt sich mit Wasser leicht in p-Chlorphenol und Phosphorsäure. PCl_5 wirkt lebhaft ein und erzeugt das Chlorid $C_6H_4Cl.POCl_2$, sowie p-Dichlorbenzol. — $Ba.C_6H_4Cl.PO_4$. Krystallisirt (*B.* 5, 877).

Dichlorphenole $C_6H_4Cl_2O = C_6H_3Cl_2.OH$. 1. Unsymmetrisches m-Dichlorphenol (gewöhnliches) (OH : Cl : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Phenol (LAURENT, *A.* 23, 60). — *Darstellung* und *Verhalten*: F. FISCHER, *A. Spl.* 7, 180. — Lange, sechsseitige Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 43°; Siedep.: 209—210°. Riecht unangenehm, anhaftend. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Zersetzt beim Kochen mit Wasser kohlensaure Alkalien und Erden, wird aber bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Salzen durch CO_2 gröſstentheils wieder ausgeschieden. Die Lösung in schwachem Weingeist reagirt sauer. Giebt mit PCl_5 a-Trichlorbenzol (Schmelzp.: 16°). — $NH_4.C_6H_3Cl_2O$. Tafeln. Verliert an der Luft alles Ammoniak. — K.Ā. Rhombische Täfelchen. Giebt an Wasser freie Säure ab. — $C_6H_3Cl_2O.Pb(OH)$. Weiſser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag.C_6H_3Cl_2O$. Gelblicher, amorpher Niederschlag. Sehr unbeständig.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3Cl_2$. Flüssig. Siedep.: 236—237°. Schwerer als Wasser. Wird von wässriger Kalilauge nicht verändert.

Acetat $C_8H_6Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_3Cl_2$. *Bildung.* Aus Dichlorphenol und Chloracetyl. — Flüssig. Siedep.: 244—245°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von Kalilauge beim Erhitzen zerlegt.

2. Benachbartes m-Dichlorphenol(?) (Cl : OH : Cl = 6 : 1 : 2) (?). *Bildung.* Zweifach gechlortes p-Nitrophenol wird reducirt und das erhaltene Dichlor-p-Amidophenol mit salpetriger Säure behandelt (SEIFART, *A. Spl.* 7, 203). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 65°; Siedep.: 218—220°. Mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

3. Dichlorphenol aus p-Amidophenol (OH : Cl : Cl = 1 : 3 : 5) (?). *Bildung.* p-Amidophenol giebt mit Chlorkalklösung den Körper C_6H_4ClNO, der sich mit Salzsäure zu Dichloramidophenol verbindet. Letzteres behandelt man mit Aethylnitrit in der

Siedehitze (HIRSCH, *B.* 11, 1981). — Lange, dünne Nadeln (aus schwachem Weingei Schmelzp.: 54—55°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

4. Ein Dichlorphenol von unbekannter Constitution entsteht beim Glühen v Dichlorsalicylsäure mit Kalk oder Baryt (CAHOURS, *A.* 52, 342). **Es ist wahrscheinli** (a-)m-Dichlorphenol.

Trichlorphenole $C_6H_3Cl_3O = C_6H_2Cl_3.OH$. 1. Trichlorphenol aus Phenol (OI Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Phenol (LAUREN *A.* 43, 209), in mit Wasser angerührten Indigo (ERDMANN, *J. pr.* 19, 332; 22, 276; 472), in Anilin (HOFMANN, *A.* 53, 8), in Saligeninlösung und Destillation des Produkt mit conc. Schwefelsäure (PIRIA, *A.* 56, 47). Bei der Einwirkung von Chlor auf ei Lösung von phenolsulfonsaurem Kalium (VOGEL, *Z.* 1865, 529) oder auf Phenylbenz äther $C_6H_5.O(CH_2.C_6H_5)$, neben Benzylchlorid (SINTENIS, *A.* 161, 338). — *Darstellu* und *Salze:* FAUST, *A.* 149, 149. — Nadeln oder gerade rhombische Säulen. Schmelz 67—68°; Siedep.: 243,5—244,5°. Reagirt sauer. Aeufserst leicht löslich in Alkohol u Aether. Beim Eintragen in kalte, rothe Salpetersäure entsteht Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O$ Geht beim Behandeln mit Salzsäure und $KClO_3$ in Chloranil $C_6Cl_4O_2$ über. Mit Cr und Eisessig entsteht Dichlorchinon (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1429). Mit Kaliumsulfit entsteh bei 170° Dichlorphenolsulfonsäure und Chlorphenoldisulfonsäure (ARMSTRONG, HARRO *J.* 1876, 447). — $NH_4.C_6H_2Cl_3O$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heiße (LAURENT). — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer lösliche Blät chen. — $Pb.\bar{A}_2$. Feine Prismen; — $4Pb.\bar{A}_2 + PbO$. *Bildung.* Beim Mischen einer alkalische Lösung von Trichlorphenol und Bleizucker scheidet sich bald ein Krystallpulver aus. — $Ag.\bar{A}$ Zeisiggelber Niederschlag (L.).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_2Cl_3$. Prismen. Schmelzp.: 43—44°. Siedep.: 246°.

Acetat $C_8H_5Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 261—262° (FISCHER, *A Spl.* 7, 185).

2. Trichlorphenol aus Trichlor-p-Amidophenol. Entsteht auch aus Nitros phenol durch Behandeln mit Salzsäure u. s. w. — Schmelzp.: 54,1—54,5°; Siedep.: 248,5—249,5° Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Das Baryumsalz krystallisirt gut (HIRSCH *B.* 13, 1908).

Perchlorphenol $C_6Cl_5.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Isati (ERDMANN, *A.* 37, 343; 48, 309; LAURENT, *A.* 48, 313); aus Phenol und überschüssige Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1865, 525). — *Darstellung.* Man chlorirt ein Gemeng von 3 Thln. Phenol und 1 Thle. $SbCl_3$ bei 100—110° bis zur Erschöpfung, zieht das Antimo mit Salzsäure aus und dann das Perchlorphenol durch kochende Sodalösung. Man reinigt durc Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Krystallisation aus Ligroïn (MERZ, WEITH, *B.* 5 458). — Gerade rhombische Säulen. Schmelzp.: 186—187°. Sublimirt in langen Nadeln Siedet nicht unzersetzt. Riecht nur in der Hitze sehr stechend; der Staub bewirk heftiges Niefsen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, mäfsig leicht in Benzo wenig in kaltem Ligroïn. Wird von Natriumamalgam sehr langsam reducirt. Zerset sich beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure. Wird von rauchender Salpetersäure, scho in der Kälte, in Chloranil $C_6Cl_4O_2$ übergeführt; beim Erwärmen mit conc. Salpetersäu entsteht daneben Chlorpikrin. PCl_5 erzeugt Perchlorbenzol. Bei anhaltendem Erhitze mit Chlorjod bis auf 350° entsteht ebenfalls Perchlorbenzol. (Auch Anisol $CH_3.C_6H_5O$ un Aethylphenyläther geben mit überschüssigem Chlorjod schliefslich Perchlorbenzol ur daneben CCl_4, C_2Cl_6) (RUOFF).

Das Ammoniaksalz krystallisirt aus heifsem Ammoniak in sehr langen, dünnen Nadel Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Lange Nadeln (aus Aeth alkohol). Zerfällt beim Glühen in $KCl + C_6Cl_4O$. — $Ag.\bar{A}$. Gelber Niederschlag (ERDMAN

Chlorid $C_6Cl_7.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in ei Lösung von Acet-m-Chloranilid $C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$ in Essigsäure (von 90%) (BEILSTE *B.* 11, 2182). Man fällt mit Wasser, kocht den Niederschlag wiederholt mit Essi säure (von 50%) aus, nimmt das Ungelöste in CS_2 auf, verdunstet den CS_2 und krystallisi den Rückstand aus Ligroïn um. — Grofse, dicke Säulen. Schmelzp.: 78,5—80°. Aeufse leicht löslich in CS_2, Benzol, leicht in Alkohol, sehr schwer in Essigsäure (von 50% Geht beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 230° in Perchlorphenol $C_6Cl_5.OH$ üb

Bromphenole $C_6H_5BrO = C_6H_4Br.OH$. 1. o-Bromphenol. *Bildung.* Entste neben der p-Verbindung, beim Bromiren von Phenol (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 17 Ist bis jetzt nur aus Bromanilin mit salpetriger Säure rein erhalten worden (FITT MAGER, *B.* 8, 362). — Unangenehm, sehr anhaftend riechendes Oel. Siedep.: 194—19 Erstarrt nicht in der Kälte. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin und etwas Bren katechin.

2. m-Bromphenol. *Bildung.* Aus m-Bromanilin und salpetriger Säure (WURSTER, NÖLTING, *B.* 7, 905). — Blättrig-krystallinisch. Schmelzp.: 32—33°; Siedep.: 236—236,5°. Riecht weniger unangenehm als die o-Verbindung (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364). Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Brenzkatechin.

3. p-Bromphenol. *Bildung.* Beim Bromiren von Phenol in der Kälte (KÖRNER, *A.* 137, 200), namentlich in eisessigsaurer Lösung (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 171); bei der Destillation von β-Bromsalicylsäure mit Kalk (CAHOURS, *A.* 52, 338; HÜBNER, BRENKEN); aus p-Bromanilin und salpetriger Säure (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1176). — Grofse alaunähnliche Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 63—64°; Siedep.: 235—236° (H., B.); 238° (F., M.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin.

Methyläther $CH_3O.C_6H_4Br$. Flüssig. Siedep.: 223° (cor.) (KÖRNER). Spec. Gew. = 1,494 bei 9° (HENRY, *B.* 2, 711).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4Br$. Siedep.: 233° (LIPPMANN, *J.* 1870, 548).

Isopropyläther $C_3H_7O.C_6H_4Br$. Siedep.: 236°. Spec. Gew. = 1,981 bei 0°; = 1,957 bei 12,5° (SILVA, *Z.* 1870, 250).

Phenyläther $(C_6H_4Br)_2O$ (?) — siehe S. 1004.

Säurederivate der Bromphenole. Die im Folgenden beschriebenen Ester leiten sich muthmafslich vom p-Bromphenol ab.

Bromphenylphosphat $(C_6H_4Br)_3.PO_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenoxylphosphat mit Brom auf 180° (GLUTZ, *A.* 143, 193). — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Alkohol).

Bromphenoxylessigsäure $C_8H_7BrO_3 = C_6H_4BrO.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Phenoxylessigsäureäthylester (70 g) wird in (140 g) CS_2 gelöst und bei 0° mit (65 g) Brom versetzt. Der CS_2 wird abdestillirt, der Rückstand (Bromphenoxylessigsäureäthylester) mit starker Natronlauge gekocht und dann mit HCl gefällt (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 295). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in CS_2. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. — $Na.C_8H_6BrO_3 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_2H_5.C_8H_6BrO_3$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°.

α-Bromphenoxylpropionsäure $C_9H_9BrO_3 = CH_3.CH(O.C_6H_4Br).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine heifse wässrige Lösung von α-Phenoxylpropionsäure bis zur Gelbfärbung (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 157). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. — $Na.C_9H_8BrO_3$. Zerfliefsliche Nadeln.

Dibromphenole $C_6H_4Br_2O = C_6H_3Br_2.OH$. 1. Unsymmetrisches m-Dibromphenol (OH : Br : Br = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Bromiren von Phenol in der Kälte (KÖRNER, *A.* 137, 205). — Schwach aber widerlich und anhaftend riechende Krystalle. Schmelzp.: 40°. Siedep.: 154° bei 11 mm. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Wird von Salpetersäure leicht in Pikrinsäure übergeführt. Giebt mit PBr_5 s-Tribrombenzol.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3Br_2$. *Bildung.* Aus Dibromphenol, CH_3J und Kali (KÖRNER); beim Bromiren von Anisol $CH_3.C_6H_5O$ (CAHOURS, *A.* 52, 331). — Schuppen. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 272°.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3Br_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von phenetolsulfonsaurem Kalium $(C_2H_5O).C_6H_4.SO_3K$ (LIPPMANN, *J.* 1870, 739). Monokline Tafeln.

Aethylenäther $C_2H_4(OC_6H_3Br_2)_2$ (?) siehe S. 1004.

2. Dibromphenol aus Dibromsalicylsäure, durch Glühen mit Baryt (CAHOURS, *A.* 52, 339). — Oelig. (Wahrscheinlich identisch mit (a-)m-Dibromphenol).

3. (v-)m-Dibromphenol (Br : OH : Br = 6 : 1 : 2). *Bildung.* Bei der Destillation von Tetrabromphenolphtaleïn mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure. $C_{20}H_{10}Br_4O_4 = C_6H_4Br_2O + C_{14}H_6Br_2O_3$ (Dibromoxyanthrachinon) (BAEYER, *A.* 202, 138). — Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur in schmalen Blättchen, die bei 55—56° schmelzen.

Tribromphenol $C_6H_3Br_3O = C_6H_2Br_3.OH$ (OH : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Bromiren von Phenol (LAURENT, *A.* 43, 212; KÖRNER, *A.* 137, 208) oder von Indigo (ERDMANN). Bei der Destillation von Tribromsalicylsäure mit Baryt (CAHOURS, *A.* 52, 338). Beim Bromiren von Phenylbenzyläther $C_7H_7.OC_6H_5$, neben Benzylbromid (SINTENIS, *A.* 161, 340). — Haarfeine, sehr lange Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 95° (KÖRNER; SINTENIS); 92° (POST, *A.* 205, 66). Sublimirt leicht. Sehr löslich in Weingeist. Bei der

Einwirkung von Salpetersäure entstehen Dibromnitrophenol, Bromdinitrophenol und zuletzt Pikrinsäure. Rothe, rauchende Salpetersäure liefert o-Bromdinitrophenol und zuweilen Dibromchinon (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1429). Giebt mit PBr_5 a-Tetrabrombenzol.

Methyläther $CH_3O.C_6H_2Br_3$. *Bildung.* Bei Einwirkung von (6 Atomen) Brom und Wasser auf Anissäure (REINECKE, *Z.* 1866, 366). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 87°. Geht durch überschüssiges Brom (und Wasser) in Bromanil $C_6Br_4O_2$ über.

Tetrabromphenol $C_6H_2Br_4O = C_6HBr_4.OH$ (OH : Br_4 = 1:2:3:4:6). *Bildung.* Aus Tribromphenol und Brom bei 170—180° (KÖRNER, *A.* 137, 209). — *Darstellung.* Durch Erwärmen von Tribromphenolbrom (s. d.) mit Vitriolöl. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar.

Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_4O = C_6H_2Br_3.OBr$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von (je 10 g) Phenol in (6—10 l) Wasser allmählich mit starkem Bromwasser. Den Niederschlag trocknet man auf porösen Platten und krystallisirt ihn aus CS_2 oder $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *A.* 199, 128). Entsteht auch beim Versetzen verdünnter, wässriger Lösungen von Salicylsäure oder p-Oxybenzoësäure mit Bromwasser (B.). — Citronengelbe Blättchen. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 118°. Unlöslich in Wasser, Aether, kaltem Alkohol und Alkalien. Wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert. Löst man aber den Körper in Benzol, so wird ihm durch NH_3 oder Kalilauge sofort Brom entzogen, und es entsteht Tribromphenol (B., *M.* 1, 360). Verliert bei 130° ein Atom Brom und hinterlässt den Körper $C_{12}H_4Br_6O_2$ (?). Geht beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4 auf 118° völlig in das isomere Tetrabromphenol über. Beim Kochen mit Alkohol oder durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht Tribromphenol. Anilin wirkt heftig ein und erzeugt Tribromphenol und Tribromanilin. Mit ($^1/_3$ Mol.) Phenol entsteht nur Tribromphenol. Kochende Salpetersäure liefert Brompikrin und Pikrinsäure.

Hexabromphenochinon (?) $C_{12}H_4Br_6O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribromphenolbrom auf 130°. $2C_6H_2Br_4O = C_{12}H_4Br_6O_2 + 2Br$ (BENEDIKT). — Weiße Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien, Säuren; leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giebt mit Salpetersäure keine Pikrinsäure.

Perbromphenol $C_6Br_5.OH$. *Bildung.* Aus Tri- oder Tetrabromphenol und Brom bei 210—220° (KÖRNER). — *Darstellung.* Aus Tetrabromphenolbrom (s. d.) und H_2SO_4. Lässt sich sublimiren. Liefert, mit starker Salpetersäure erhitzt, Bromanil und Brompikrin. Die Salze sind schwer löslich. Beim Erhitzen mit Brom auf 300° entsteht Perbrombenzol C_6Br_6 (GESSNER).

Tetrabromphenolbrom $C_6HBr_5O = C_6HBr_4.OBr$. *Darstellung.* Man löst Tetrabromphenol in verdünnter Kalilauge, übersättigt die Lösung mit HCl und giebt sofort überschüssiges Bromwasser hinzu (BENEDIKT, *M.* 1, 361). — Gelbe, lange, monokline, keilförmige Platten (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 121°. Wird beim Kochen mit Alkohol oder mit Zinn und Salzsäure in Tetrabromphenol zurückverwandelt. Geht beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 150° in Pentabromphenol über.

Hexabromphenol $C_6Br_6O = C_6Br_5.OBr$. *Darstellung.* Aus Pentabromphenol und Brom (wie bei Tetrabromphenolbrom) (BENEDIKT, *M.* 1, 363). — Prismatische, gelbe Krystallkörner. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Alkohol; beim Kochen mit Alkohol entsteht Pentabromphenol. Beim Erhitzen mit Anilin werden Pentabromphenol und Tribromanilin gebildet. Kalilauge wirkt nur bei Siedehitze ein. Wird von Zinn und Salzsäure langsam angegriffen.

Jodphenole $C_6H_5JO = C_6H_4J.OH$. 1. o-Jodphenol. *Bildung.* Aus o-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen J (NÖLTING, WRZESINSKI, *B.* 8, 820). — Krystalle. Schmelzp.: 43°. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin (KÖRNER, *Z.* 1866, 662; *Z.* 1868, 323).

Beim direkten Jodiren von Phenol entstehen augenscheinlich o- und p-Jodphenol. Arbeitet man mit Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung, so entsteht wesentlich Dijodphenol, neben Monojodphenol, welch Letzteres beim Schmelzen mit Kali Resorcin liefert (WESELSKY, HLASIWETZ, *B.* 2, 523). LOBANOW (*B.* 6, 1251) operirte mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung, und erhielt durch Destillation mit Wasserdämpfen zunächst ein flüssiges, bei — 23° nicht erstarrendes Jodphenol. Dann folgte ein bei 64—66° schmelzendes Jodphenol, das in flachen Nadeln krystallisirte. Ein drittes Jodphenol war gleichfalls entstanden und unterschied sich durch seine große Löslichkeit in Wasser von den beiden anderen. Es schmolz bei 89°, löste sich gut in Wasser, sehr leicht in Alkohol, CS_2 und krystallisirte aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln. Das beim Erhitzen von Jodsalicylsäure gebildete Jodphenol giebt beim Behandeln mit Aetzkali Brenzkatechin (LAUTEMANN, *A.* 120, 315).

2. p-Jodphenol. *Bildung.* Aus p-Jodanilin und salpetriger Säure (GRIESS, *Z.* 1865, 427); beim Behandeln von Phenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER,

. 137, 213); aus Phenol und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD, *J.* 1862, 413). - Lange, schmale Blättchen; leicht löslich in Alkohol und Aether (G.). Giebt beim chmelzen mit Kali Hydrochinon (KÖRNER, *Z.* 1868, 322) und bei höherer Temperatur esorcin (NÖLTING, WRZESINSKI).

Dijodphenol $C_6H_4J_2O = C_6H_3J_2.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf eine alkoholische Phenollösung (HLASIWETZ, WESELSKY, *B.* 2, 524). Krystalle. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Sublimirbar. Beim chmelzen mit Kali entsteht wenig Brenzkatechin, aber kein Phloroglucin und kein Pyrogallol.

Trijodphenol $C_6H_3J_3O = C_6H_2J_3.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod und Kali (LAUTEMANN, *A.* 120, 307) oder von Jod und Jodsäure (KEKULÉ, *A.* 131, 231) auf Salicylsäure. Aus Phenol und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1865, 524). — *Darstellung.* Man löst Jod und Jodsäure in verdünnter Kalilauge, fügt das Phenol hinzu und säuert dann mit HCl an (KÖRNER, *A.* 137, 213). — Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 156°. Zersetzt sich beim Sublimiren. Riecht unangenehm, anhaftend. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Wird von überschüssigem Chlorjod in Perchlorphenol und von conc. HNO_3 in Pikrinsäure übergeführt. Erzeugt mit HCl und $KClO_3$ Chloranil. Beim Kochen mit conc. Sodalösung entsteht ein unlösliches, rothes Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$ (LAUTEMANN). — Das Ammoniaksalz ist schwer löslich; das Silbersalz ein gelatinöser, unbeständiger Niederschlag.

Cyanphenole $C_6H_4(CN).OH$ — siehe Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

p-Nitrosophenol $C_6H_4(NO).OH$. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Nitroso-Dimethylanilin mit verdünnter Natronlauge (BAEYER, CARO, *B.* 7, 809). $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4(NO).OH + NH(CH_3)_2$. Man versetzt eine wässrige Phenollösung mit Kaliumnitrit und dann mit Essigsäure (BAEYER, CARO, *B.* 7, 967). — *Darstellung.* 1 Thl. Phenol wird in 30 Thln. Wasser gelöst und die Lösung mit der theoretischen Menge einer Lösung von N_2O_3 in H_2SO_4 („Nitrosylsulfatlösung") versetzt. Nach 20 Minuten filtrirt man den Niederschlag von Nitrosophenol ab. [Die Nitrosylsulfatlösung bereitet man dadurch, dass man 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) mit arseniger Säure erwärmt die entweichenden Gase erst durch eine leere Waschflasche streichen lässt und dann in 250 g conc. Schwefelsäure leitet. Die Gewichtszunahme des H_2SO_4 giebt den Gehalt an N_2O_3 an. Man versetzt die Lösung mit noch so viel conc. H_2SO_4, dass 100 Thle. derselben 15 Thle. N_2O_3 enthalten (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 360)]. — Darstellung von Nitrosophenol aus Nitrosodimethylamin: *B.* 7, 964. — Das ausgefällte Nitrosophenol ist braun. Um es zu reinigen, schüttelt man es mit nicht überschüssigem verd. NH_3, sättigt die Lösung mit CO_2 und schüttelt sie dann mit Thierkohle, bis die Lösung durch Säuren weifs gefällt wird. Man filtrirt, giefst das Filtrat in eiskalte verdünnte H_2SO_4, saugt den Niederschlag ab und löst ihn in Aether (TER MEER, *B.* 8, 623).

Schwach bräunlichgrüne Blätter (rhombische Krystalle). Ziemlich löslich in Wasser, in heifsem leichter als in kaltem, mit hellgrüner Farbe. Scheidet sich daraus, bei raschem Erkalten, in kleinen, fast farblosen Nadeln, bei langsamem in bräunlichgrünen Blättern ab. Färbt sich beim Kochen mit Wasser braun. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton mit grüner Farbe, schwerer in Eisessig und noch schwerer in Kohlenwasserstoffen. Leicht löslich in Alkalien und Erden mit rothbrauner Farbe; wird daraus durch Säuren unverändert als fast weifser, amorpher Niederschlag gefällt. Reines Nitrosophenol lässt sich unverändert aufbewahren, unreines wird schnell braun und dann schwarz. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120—130° unter schwacher Verpuffung. Wird von conc. HNO_3 oder durch ein Gemisch von Kali und rothen Blutlaugensalz zu p-Nitrophenol oxydirt. Mit Zinn und Salzsäure entsteht p-Amidophenol. Ziemlich beständig gegen Alkalien; wird von Säuren sehr leicht zersetzt. Beim Erwärmen mit conc. HCl tritt heftige Zersetzung ein. Löst man Nitrosophenol in überschüssigem Phenol und giebt wenig conc. H_2SO_4 hinzu, so entsteht eine dunkelkirschrothe Lösung, die auf Zusatz von Kali blau wird (LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol entsteht salpetersaures Diazophenol $C_6H_4(OH)N_2.NO_3$. Salzsäuregas, in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol geleitet, erzeugt Dichloramidophenol, neben Chlorphenol (JÄGER, *B.* 8, 895) und Trichloramidophenol (HIRSCH, *B.* 13, 1908). $C_6H_4(NO)(OH) + 2HCl = C_6H_2Cl_2(NH_2)OH + H_2O$. Uebergiefst man Nitrosophenol mit einer Lösung von Salzsäuregas in Alkoholen, so entstehen Aether des Dichloramidophenols (z. B. $C_6H_2Cl_2(NH_2).OC_2H_5$) (JÄGER). Beim Erwärmen von Nitrosophenol mit Anilinacetat entstehen Oxyazobenzol $C_6H_4(OH)N_2.C_6H_5$ und Azophenin $C_{36}H_{29}N_5O$. Ebenso wirkt Toluidin (KIMICH). Erhitzt man Nitrosophenol mit Kali auf 180°, so wird Azophenol $C_{12}H_{10}N_2O_2$ gebildet (JÄGER).

Salze: TER MEER, *B.* 8, 623. — $Na.C_6H_4(NO)O + 2H_2O$. Rothe, kurze Nadeln (aus

Aether oder Aceton). In Wasser äußerst leicht löslich. — Das **Kaliumsalz** krystallisirt a Alkohol oder Aceton in blaugrünen, dünnen Tafeln oder (wasserhaltigen?) rothen Krystallen. Ba.$\bar{A}_2$ (bei 100°). Große rothe Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, unlösli in Aether. — Ag.$\bar{A}$ + H_2O. Brauner, amorpher Niederschlag oder kleine, violettschwa Krystalle.

Nitrophenole $C_6H_5NO_3 = C_6H_4(NO_2).OH$. 1. **o-Nitrophenol** (flüchtige *Bildung.* Entsteht, neben p-Nitrophenol, beim Behandeln von Phenol mit verdünnt Salpetersäure (HOFMANN, *A.* 103, 347; FRITZSCHE, *A.* 110, 150). Beim Erhitzen v o-Chlornitrobenzol mit Sodalösung auf 130° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 23 ebenso aus o-Bromnitrobenzol (ZINCKE, WALKER, *B.* 5, 116) oder beim Kochen von o-I nitrobenzol mit verdünnter Natronlauge (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1828). — *Darstellun* Man trägt in ein abgekühltes Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,34) u 4 Thln. Wasser allmählich 1 Thl. Phenol ein, rührt um und trennt nach einiger Zeit das schwe schwarze Oel von der wässrigen Flüssigkeit. Das Oel wird mit Wasser gewaschen und da mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Im Destillat befindet sich das o-Nitrophenol, währe p-Nitrophenol im Rückstande bleibt und demselben durch kochendes Wasser entzogen wi (SCHMITT, COOK in KEKULÉ's Lehrb. d. organ. Chemie, 3, 40). — Man erwärmt 4—5 Stund lang ein Gemisch von 25 g Phenol, 25 g Salpeteräther, 80 g Wasser und 160 g Vitriolöl a 150°. Die oberste Schicht wird abgehoben und rektificirt. Ausbeute: 22% o-Nitrophenol u nur 0,5% p-Nitrophenol (NATANSON, *B.* 13, 416; vrgl. dagegen: FITTIG, *B.* 13, 711). — M leitet salpetriger Säure (aus Stärke und HNO_3) in eine durch Eis gekühlte Lösung von 200 Phenol in 1 l Aether. Es fällt salpetersaures Diazophenol aus, während o- und p-Nitrophe gelöst bleiben (WESELSKY, *B.* 8. 98). — Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. Aromatis riechend. Schmelzp.: 45°. Siedep.: 214°. Spec. Gew. = 1,447 (SCHRÖDER, *B.* 12, 56 Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, leicht in Alkohol und Aether. I der Einwirkung von PCl_5 entsteht nur sehr wenig o-Chlornitrobenzol. Uebermangansäu oxydirt zu Dinitrodiphenol $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2$.

$Na.C_6H_4(NO_2)O$. Scharlachrothe Blätter (aus 90procentigem Alkohol) (FRITZSCHE). Aeuße leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Natron. — K.$\bar{A}$ + H_2O (POST, MERTENS, B. 8, 155 Orangefarbene Nadeln. Spec. Gew. = 1,682. 1 Thl. Salz löst sich 6,34 Thle. Wasser von und in 4,76 Thln. Wasser von 15°. FRITZSCHE fand in dem aus 90procentigem Alkol krystallisirten Salz nur $^1/_2H_2O$. — Ca.$\bar{A}_2$ + H_2O und + $4H_2O$ (FR.). — Sr.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$ (F — Ba.$\bar{A}_2$. Scharlachrothe Tafeln. Spec. Gew. = 2,3301. 1 Thl. Salz löst sich in 108,45 Th Wasser von 6° und in 70,403 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Pb(C_6H_4NO_2.O)_2.Pb(OH)_2$. Spec. G = 2,712, 1 Thl. löst sich in 4060,803 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — Ag.$\bar{A}$. Tief-oran rother Niederschlag. Spec. Gew. = 2,661. 1 Thl. löst sich in 725,55 Thln. Wasser von 15° (P., M

Methyläther $CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren p-Aeth beim Nitriren von Anisol. Aus Nitrophenolsilber und Jodmethyl (BRUNCK, *Z.* 18 204). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemenge von 139 g o-Nitrophenol, 57 g KOH u 142 g Methyljodid (mit dem doppelten Volumen Holzgeist verdünnt) unter 200 mm Ueberdr (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 237). — Gelbliches Oel. Erstarrt bei 0° und schmilzt bei Siedep.: 265° (BR.); 276,5° bei 734 mm (MÜHLHÄUSER). Spec. Gew. = 1,249 bei (BR.); 1,268 bei 20° (POST, MERTENS). Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 2 o-Nitranilin (SALKOWSKI, *A.* 174, 278).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit Bromätl und Alkohol bei 140—160° (GROLL, *J. pr.* [2] 12, 207). — Tiefgelbes Oel. Siedep.: 2 (G.); 267—268° bei 757 mm (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 343).

Bromäthylnitrophenylen $C_8H_8BrNO_3 = CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* A Aethylätherbromid und o-$C_6H_4(NO_2)ONa$ (WEDDIGE). — Schmelzp.: 38—40°. Lei löslich in Alkohol.

Isobutyläther $C_4H_9O.C_6H_4(NO_2)$. Gelbes Oel. Siedet fast unzersetzt bei 275—28 spec. Gew. = 1,1361 bei 20° (RIESS, *B.* 3, 780).

Aethylenäther $C_{14}H_{12}N_2O_6 = C_2H_4[O.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrophen natrium und $C_2H_4.Br_2$ (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 21, 127). — Schmelzp.: 162—163°. Schw löslich in Alkohol.

Tri-o-Nitrotriphenylphosphat $C_{18}H_{12}N_3PO_{10} = (C_6H_4NO_2)_3PO_4$. *Bildung.* A o-Nitrophenol und PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230). — Dünne Nad (aus Xylol). Schmelzp.: 126°. Unlöslich in Wasser, Soda, Aether und kaltem Alkoh

o-Nitrophenoxylessigsäure $C_8H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2)O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* A o-Nitrophenolnatrium und chloressigsaurem Natrium. Die (mit HCl) gefällte Sä wird mit Wasser gekocht (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 283). — Mikroskopisc blassgelbe, reguläre Oktaëder. Schmelzp.: 156,5°. Schwer löslich in Wasser. Ni

flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird beim Kochen mit conc. Kalilauge nicht verändert. — $Na.C_6H_4NO_5 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schwach gelbe, sehr feine Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Smaragdgrüne, breite, sehr dünne Prismen.

2. m-Nitrophenol. *Bildung.* Aus m-Nitranilin und salpetriger Säure (BANTLIN, *B.* 11, 2100; vrgl. *B.* 7, 179). — *Darstellung.* Man übergiefst je 10 g m-Nitranilin mit $1^1/_2$ Liter verd. H_2SO_4 (1 : 10) und fügt, unter guter Kühlung, so lange Kaliumnitritlösung hinzu, bis Alles gelöst ist. Dann wird gekocht und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Dicke, schwefelgelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 96°. Siedep.: 194° bei 70 mm. Destillirt nicht unzersetzt bei gewöhnlichem Druck. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in verdünnten Säuren. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. — $K.C_6H_4(NO_2)O + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Spec. Gew. = 1,691 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 8,29 Thln. Wasser von 6° und in 6,15 Thln. Wasser von 15° (POST, MERTENS, *B.* 8, 1552). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Spec. Gew. = 2,343 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 57,57 Thln. Wasser von 6° und in 46,62 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $(C_6H_4NO_2.O)Pb(OH)$. Orangerother, flockiger Niederschlag. Spec. Gew. = 2,694 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 7406,17 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — Das Silbersalz ist ein braunrother Niederschlag.

Methyläther $CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. Platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 38°; Siedep.: 258° (i. D.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200° kleine Mengen von m-Nitrophenol, aber kein Nitranilin (SALKOWSKI, *B.* 12, 156).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. Schmelzp.: 34°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 264°; bei 169° unter einem Druck von 70 mm.

3. p-Nitrophenol. *Bildung.* Beim Nitriren von Phenol, neben o-Nitrophenol. Bildet sich vorzugsweise bei niederer Temperatur; je mehr das Gemisch von Phenol und verd. Salpetersäure sich erhitzt, desto mehr entsteht o-Nitrophenol (GOLDSTEIN, *Ж.*, 10, 353). p-Nitrophenol entsteht ferner beim Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit Sodalösung auf 130° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.*, 1870, 231), ebenso aus $p-C_6H_4Br(NO_2)$ (RICHTER); beim Kochen von p-Nitranilin mit conc. Natronlauge (WAGNER, *B.* 7, 77). — *Darstellung.* Siehe o-Nitrophenol. Zur Reinigung löst man das rohe p-Nitrophenol in heifsem Wasser, filtrirt die Lösung, wenn sie lauwarm ist, erhitzt dann zum Kochen und setzt Sodalösung hinzu, so lange noch Aufbrausen erfolgt. Beim Eindampfen krystallisirt saures Natriumnitrophenylat (SALKOWSKI, *A.* 174, 280). — Farblose Nadeln oder monokline Säulen. (Dimorph LEHMANN, *J.* 1877, 549). Schmelzp.: 114° (WAGNER, *B.* 7, 77). Siedet fast unzersetzt. Spec. Gew. = 1,468 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). In Wasser nicht unbeträchtlich löslich, sehr leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ treibt es rascher CO_2 aus als o-Nitrophenol, und dieses wieder rascher als m-Nitrophenol.

Salze: FRITZSCHE, *A.* 110, 155; POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552. — $Na.C_6H_4(NO_2)O + 4H_2O$. Gelbe Tafeln; geht beim Liegen an der Luft in $Na.\bar{A} + 2H_2O$ über. Das Salz ist unlöslich in Natronlauge (Abscheidung von p-Nitrophenol aus Lösungen). Versetzt man das Salz mit Essigsäure, so erhält man orangegelbe Prismen des Salzes $Na.C_6H_4(NO_2)O.C_6H_5(NO_2)O + 2H_2O$ (FR.). SALKOWSKI beobachtete die Bildung des sauren Salzes auch beim Neutralisiren des p-Nitrophenols mit Soda. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Goldgelb. Spec. Gew. = 1,652 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 21,55 Thln. Wasser von 6°; in 13,33 Thln. Wasser von 15° (P., M.); — $K.C_6H_4(NO_2)O.C_6H_5(NO_2)O + 2H_2O$ (FR.). — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (FR.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$ und $+ 8H_2O$ (FR.). — $Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (FR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Braungelbe Tafeln oder monokline Prismen. Spec. Gew. = 2,322 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 97,03 Thln. Wasser von 6°; in 75,73 Thln. Wasser von 15° (P., M.); — $Ba(C_6H_4.NO_2.O)_2.2C_6H_5(NO_2)O + 4H_2O$ (FR.). — $(C_6H_4.NO_2.O)Pb.(OH) + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,682 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 5719,06 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $2Pb(C_6H_4NO_2.O)_2 + C_6H_5(NO_2)O$ (FR.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (FR.); hält $2H_2O$ (P., M.). 1 Thl. löst sich in 303,73 Thln. Wasser von 15° (P., M.); — $Ag.\bar{A} + C_6H_5(NO_2)O + H_2O$ (FR.).

Methyläther $CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. Grofse rhombische Säulen. Schmelzp.: 51° (POST, MEHRTENS). Siedep.: 258—260° (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Spec. Gew. = 1,233 bei 20° (P., M.). Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° p-Nitranilin.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. Prismen. Schmelzp.: 57—58° (FRITZSCHE, *A.* 110, 166); Siedep.: 283° bei 758 mm (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 331).

Isobutyläther $C_4H_9O.C_6H_4(NO_2)$. Dunkelbraunes Oel. Siedet unter starker Zersetzung bei 285—290°. Spec. Gew. = 1,1046 bei 20° (RIESS, *B.* 3, 780).

Aethylenäther $C_{14}H_{12}N_2O_6 = C_2H_4[C_6H_4(NO_2)O]_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und p-Nitrophenolnatrium (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 21, 127). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 142—143°. Bei der obigen Reaktion wird auch **Bromäthyl-p-Nitrophenoläther** $CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$ gebildet. — Dieses bildet grofse Tafeln, schmilzt bei 62—63° und geht

durch p-Nitrophenolnatrium in den Aethylenäther $C_2H_4[C_6H_4(NO_2)O]_2$ über. Sehr leich löslich in Alkohol (Unterschied vom Aethylenäther).

Phenyläther $(C_6H_4.NO_2)_2O$ (?) — siehe S. 1005.

Tri-p-Nitrotriphenylphosphat $(C_6H_4.NO_2)_3PO_4$. *Bildung.* Aus p-Nitropheno und PCl_5, neben wenig p-Chlornitrobenzol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230) — Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Unlöslich in Sodalösung, kalten Alkohol und Aether; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol.

p-Nitrophenoxylessigsäure $C_8H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2)O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Au p-Nitrophenolnatrium und Natriumchloracetat (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 290). — Blass gelbe Blättchen. Schmelzp.: 183°. In heißem Alkohol viel schwerer löslich als p-Nitro phenol. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Citronengelbe Schuppen. — $Cu.\bar{A}_2 + 10H_2O$ Kleine, blaue Nadeln.

4. Ueber ein viertes und fünftes Nitrophenol: FITTICA, *J. pr.* [2] 24, 6.

Dinitrophenole $C_6H_4N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.OH$. 1. Unsymmetrisches o-Dinitro phenol ($OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung* und *Darstellung* s. (s-)m-Dinitropheno (BANTLIN). — Farblose, lange, seideglänzende Nadeln, die nach kurzer Zeit zu einem sandigen Pulver zerfallen. Schmelzp.: 134°. Schmilzt unter Wasser bei 50—60° und bleibt dann lange flüssig. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothe, sehr leicht lösliche Nadeln.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 70°. Mit Wasserdampf weniger leicht flüchtig als der Methyläther des (s-)m-Dinitrophenols. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° Amidonitrophenylmethyläther (Schmelzp.: 129°) ($OCH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$), der durch Aethylnitrit in p-Nitranisol $C_6H_4(NO_2)O.CH_3$ übergeht.

2. Benachbartes o-Dinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:3$). *Bildung* u. *Darstellung* siehe (s-)m-Dinitrophenol. — Gelbe Nädelchen (aus Wasser), dicke Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. In Alkohol schwerer löslich als das Salz des (a-)o- und des (s-)m-Dinitrophenols. — Das Baryumsalz ist in Alkohol und Wasser schwerer löslich als Salz des (a-)o- und des (s-)m-Dinitrophenols und krystallisirt in braunen, wasserfreien Nadeln.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Farblose, dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° den Amidonitrophenylmethyläther (Schmelzp.: 76°) ($OCH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3$), der durch Aethylnitrit in m-Nitrophenylmethyläther übergeht.

3. Symmetrisches m-Dinitrophenol ($OH : NO_2 : NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m- und (v-)m-Dinitrophenol, beim Erwärmen von m-Nitrophenol mit gleich viel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) (BANTLIN, *B.* 8, 21). Nach dem Erkalten wird das Produkt abgegossen, mit kaltem Wasser gewaschen und an Baryt gebunden. Es krystallisiren (s-)m- und (v-)o-Salz in rothen Krusten; das (a-)o-Salz ist äußerst leich löslich. Erstere beiden Salze werden durch Auskochen mit Alkohol getrennt, worin da (s-)m-Salz viel leichter löslich ist. Oder man stellt die freien Säuren dar und destillirt mi Wasser, wobei (s-)m-Dinitrophenol überdestillirt (BANTLIN, *B.* 11, 2102). — Hellgelb Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. In Wasser und kaltem Alkohol schwer, i heißem Alkohol und in Aether leicht löslich. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. D beiden o-Dinitrophenole und (s-)m-Dinitrophenol gehen beim Kochen mit conc. HNO_3 Styphninsäure (Trinitroresorcin) $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ über. — $K.C_6H_3(NO_2)_2O + 2H_2O$. Dick hellrothe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ und $+ 2H_2O$.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Flache, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 96°. Sied unzersetzt über 360°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170° (v-)m-Dinitranilin über, das mit Aethylnitrit m-Dinitrobenzol liefert.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Trinitroazoxyphenet beim Eintragen von p-Azophenetol $[C_6H_4(OC_2H_5)N]_2$ in rauchende Salpetersäure (ANDREA *J. pr.* [2] 21, 335). — Blättchen (aus verd. Alkohol); lange Nadeln (aus heißem Wasse Schmelzp.: 85°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

4. Unsymmetrisches m-Dinitrophenol (α, gewöhnliches) ($OH : NO_2 : NO_2$ 1:2:4). *Bildung.* Beim Nitriren von Phenol (LAURENT, *A.* 43, 213), und zwar sowo aus p- als aus o-Nitrophenol (KÖRNER, *Z.* 1868, 322). Aus Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3(O$ durch Reduktion derselben zu Dinitroamidophenol und Behandeln des Letzteren m Aethylnitrit (GRIESS, *A.* 113, 210). Beim Kochen von a-Chlor-m-Dinitrobenzol (Schmelz 50°) mit Soda (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 232). Bei der Einwirkung v starker Salpetersäure auf Anissäure ensteht Dinitrophenylmethyläther. Bei anhaltende Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Salpetersäure entsteht etwas Dinitrophen

ACHSSE, *A.* 188, 145). Bei längerem Kochen von (a-)m-Dinitranilin (Schmelzp.: 175°) it Kalilauge (WILLGERODT, *B.* 9, 979). Entsteht, in kleiner Menge, neben (v-)m-Ditrophenol, beim Behandeln von m-Dinitrobenzol mit rothem Blutlaugensalz und atronlauge (HEPP, *B.* 13, 2347). — *Darstellung.* 50 g Phenol werden mit 500 g Wasser rmischt und dazu 275 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) gegeben. Man befördert durch rwärmen den Eintritt der Reaktion und filtrirt, nach dem Erkalten, das Dinitrophenol ab. s wird aus Wasser umkrystallisirt (KOLBE, *A.* 147, 67). Man kann auch das rohe Dinitrobenol an Kali binden und das Kaliumsalz durch verd. Salzsäure zerlegen. — Sehr glatt erolgt die Ueberführung des p-Nitrophenols in Dinitrophenol durch Erwärmen desselben mit em gleichen Gewichte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) (KÖRNER, *Kekulé's Lehrb. d. org. hem.* 3, 42).

Gelblich weifse, rechtwinkelige, gestreifte Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—114°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Leicht löslich in warmem Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in 21 Thln. siedendem Wasser; in 197 Thln. Wasser von 18°; in 7261 Thln. Wasser von 0° (GRUNER, *Z.* 1868, 212). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen leichter als (v-)m-Dinitrophenol. Giebt mit PCl_5 a-Chlor-m-Dinitrobenzol. Wird von Schwefelammonium zu Nitroamidophenol und von HJ zu Diamidophenol reducirt. Cyankalium erzeugt Metapurpursäure. Mit HCl und $KClO_3$ entsteht Chloranil. Bei der Ersetzung des HO-Restes durch NH_2 entsteht (a)-m-Dinitranilin.

Salze: HÜBNER, SCHNEIDER, *A.* 167, 92. — Das Ammoniaksalz bildet gelbe Nadeln, die sich wenig in Wasser und noch weniger in Alkohol lösen (LAURENT). — Na.Ā + H_2O. — KĀ + H_2O. Dunkelgelbe Prismen. Spec. Gew. = 1,778 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 70,31 Thln. von 6°; in 41,54 Thln. von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1554); in 59,2 Thln. von 7° (HÜBNER, SCHNEIDER). Krystallisirt mit $^1/_2H_2O$ in hellgelben, sechsseitigen, prismatischen Nadeln (H., Sch.). — Mg.$Ā_2$ + $12H_2O$ und + $9H_2O$. — Ba.$Ā_2$ + $7H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln. Krystallisirt auch mit $6H_2O$ in feinen, hellgelben Nadeln und mit $5H_2O$ in orangerothen Prismen. Löst sich in 320 Thln. Wasser von 7°, leicht in heifsem Wasser und in siedendem 90procentigen Alkohol (H., SCH.). POST und MEHRTENS erhielten ein Salz mit $4H_2O$ in monoklinen Krystallen vom spec. Gew. = 2,439 bei 20° von dem 1 Thl. sich in 320,5 Thln. Wasser von 6° und in 200,9 Thln. Wasser von 15° löste. — $C_6H_3(NO_2)_2O.Pb(OH)$ + $2H_2O$. Lange, goldgelbe Spiefse. Spec. Gew. = 2,817 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 1260,24 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — Mn.$Ā_2$ + $5H_2O$ (GRUNER). — Ni.$Ā_2$ + $8H_2O$ (G.). — AgĀ + H_2O (G.). Spec. Gew. = 2,755 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 270,03 Thln. Wasser von 15° (P., M.).

Methyläther (Dinitroanisol) $CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Anisol oder auf Anissäure (CAHOURS, *A.* 69, 236). — *Darstellung.* Man löst a-Chlor-m-Dinitrobenzol in Holzgeist und fügt die äquivalente Menge KNO_3, in Holzgeist gelöst, hinzu (WILLGERODT, *B.* 12, 763). — Lange, blassgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 88° (POST, MEHRTENS). Spec. Gew. = 1,341 bei 30°. Löst sich in 64,2 Thln. Alkohol (von 95 Vol. %) bei 21° (SALKOWSKI). Geht beim Erhitzen mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,93) auf 200° in m-Dinitranilin über. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Holzgeist und Dinitrophenolkalium.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Aethylphenyläther und rauchender Salpetersäure (CAHOURS, *A.* 74, 315). Aus a-Chlor-m-Dinitrobenzol und alkoholischem Kali (MAIKOPAR, *B.* 6, 564). — *Darstellung.* Man löst 10 Thle. a-Chlor-m-Dinitrobenzol in Alkohol und fügt eine Lösung von 28 Thln. KHO in Alkohol (von etwa 40%) hinzu (WILLGERODT, *B.* 12, 764; vrgl. AUSTEN, *B.* 8, 666). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 86—87°. 1 Thl. löst sich in 64 Thln. Alkohol (von 90%) bei 21° (SALKOWSKI, REHS, *B.* 7, 371).

Normalpropyläther $C_3H_7O.C_6H_3(NO_2)_2$ (WILLGERODT). Oelig.

Isoamyläther $C_5H_{11}O.C_6H_3(NO_2)_2$. Flüssig (W.).

Allyläther $C_3H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 46—47° (W.).

Glycerinäther $C_9H_{10}N_2O_7 = (OH)_2C_3H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol, Glycerin und (1 Mol.) Kalilauge (W.). — Krystalle. Schmilzt gegen 83°.

Phenyläther $C_{12}H_8N_2O_5 = C_6H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol, gelöst in CS_2, und Phenolkailum (W.; vrgl. MAIKOPAR, *B.* 6, 564). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 71°.

Di-Dinitrophenyläther $C_{12}H_6N_4O_9 = [C_6H_3(NO_2)_2]_2O$. *Darstellung.* Aus a-Chlor-m-Dinitrobenzol und (a-)m-Dinitrophenolkalium (WILLGERODT, *B.* 13, 887). — Kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 195°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Eisessig, Benzol und $CHCl_3$. Geht beim Kochen mit Kalilauge in Dinitrophenol über.

Tetranitrodiphenylcarbonat $C_{13}H_6N_4O_{11} = [C_6H_3(NO_2)_2]_2CO_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diphenylcarbonat in ein Gemisch rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 407). — Hellgelbe Warzen. Schmelzp.: 125,5°. Fast unlöslich in absolutem Aether, sehr leicht in Benzol. Zerfällt bei langem Kochen mit Wasser in CO_2 und Dinitrophenol. Beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 120—130° entsteht Aethyldinitrophenyläther.

Metapurpursäure $C_7H_5N_3O_4$. *Bildung.* Trägt man in eine auf 70° erwärmte Lösung von 2 Thln. Cyankalium allmählich eine conc. wässrige oder verdünnte alkoholische Lösung von 1 Thl. Dinitrophenol ein, so scheidet sich metapurpursaures Kalium aus (PFAUNDLER, OPPENHEIM, *Z.* 1865, 470). $C_6H_4(NO_2)_2O + 2CNH + H_2O = C_7H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$ (SOMMARUGA, *A.* 157, 335). — Das Kaliumsalz $K.C_7H_4N_3O_4$ (bei 100°) bildet undeutliche, braunrothe Krystalle mit grünem Metallglanze. Es löst sich sehr leicht in Wasser und giebt mit $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CuSO_4$ braune Niederschläge. — Das Silbersalz ist ein dunkelrother, grün glänzender Niederschlag.

5. Benachbartes m-Dinitrophenol (β-)(OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Beim Nitriren von (β-) (v-)m-Nitrosalicylsäure (CO_2H : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3), neben Dinitrosalicylsäure (ADLERSKRON, SCHAUMANN, *B.* 12, 1346). — Entsteht, neben (a-)m-Dinitrophenol, beim Erwärmen von o-Nitrophenol mit etwas mehr als ebensoviel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) HÜBNER, SCHNEIDER, *A.* 167, 100). Das Produkt der Einwirkung wird auf 0° abgekühlt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und dann mit Wasser destillirt, so lange noch o-Nitrophenol übergeht. Den Rückstand bindet man an Baryt und kocht die Baryumsalze mit 90 procentigem Alkohol aus. (a-)m-Dinitrophenolbaryum ist darin ziemlich leicht löslich, das (v-)m-Salz nur spurenweise. Die Mutterlauge der Ba-Salze zerlegt man mit K_2CO_3 und erhält zunächst reines (a-)m-Kaliumsalz. Das Filtrat hiervon erwärmt man auf 40—50° und erhält dann durch $BaCl_2$ einen Niederschlag von (v-)m-Baryumsalz (SALKOWSKI, *A.* 174, 271). — Hellgelbe, kurze, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63—64°. Löst sich in kaltem Wasser, etwas mehr als (a-)m-Dinitrophenol, aber in kochendem Wasser ist (a-)m-Dinitrophenol löslicher. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether und siedendem Alkohol. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Verflüchtigt sich schwerer mit Wasserdämpfen als (a-)m-Dinitrophenol. Wird durch überschüssige Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt. Die Salze krystallisiren mit einem bestimmten Wassergehalt, während die Salze des (a-)m-Dinitrophenols sich in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbinden. — Schwächere Säure als α-Dinitrophenol (POST, MEHRTENS).

$Na.C_6H_3(NO_2)_2O + 3H_2O$. Hochrothe, feine, lange Nadeln. — K.Ā. Platte rothe Nadeln. Löslich in 59,8 Thln. Wasser von 6°. Spec. Gew. = 1,757° bei 20°. 1 Thl. löst sich in 61,14 Thl. Wasser von 6°; in 47,19 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Platte, goldgelbe Nadeln. Löslich in 555 Thln. Wasser von 7°; fast unlöslich in kochendem Alkohol (von 90%). Spec. Gew. = 2,406 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 604,88 Thln. Wasser von 6°; in 558,83 Thln. Wasser 15° (P., M.). — $Pb.\bar{A}_2.PbO$. Spec. Gew. = 2,807 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 2705,81 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — Ag.Ā. Spec. Gew. = 2,733 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 309,29 Thln. Wasser von 6°; in 288,62 Thl. von 15° (P., M.).

Methyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 116°. Löslich in 110 Thln. Alkohol von 95 Volumproc. bei 21° (SALKOWSKI, *A.* 174, 273). Schmelzp.: 118°. Spec. Gew. = 1,319 bei 20° (POST, MEHRTENS). Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 130° (v-)m-Dinitranilin (SALKOWSKI).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 57—58° (SALKOWSKI).

Trinitrophenole $C_6H_3N_3O_7 = C_6H_2(NO_2)_3.OH$. 1. Gewöhnliches, symmetrisches (Pikrinsäure). (OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Bei der Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Phenol, p- und o-Nitrophenol (aber nicht auf m-Nitrophenol) und verschiedene andere Substitutionsprodukte und Sulfonsäuren des Phenols (LAURENT, *A.* 43, 219). Bei anhaltendem Kochen von Salicin (PIRIA, *A.* 56, 63), Indigo (HAUSSMANN, 1788), Cumarin (DELALANDE, *A.* 45, 337), Aloë (SCHUNCK, *A.* 39, 6; 65, 234), Seide (WELTER), dem Harze der Xanthorrhoea hastilis (STENHOUSE, *A.* 57, 88; 66, 243) mit Salpetersäure. — Beim Behandeln von Trinitrobenzol mit rothem Blutlaugensalz und Soda (HEPP, *B.* 13, 2346). — *Darstellung.* Aus Phenol und Salpetersäure. Bei der überaus heftigen Einwirkung starker Säure auf Phenol arbeitet man zunächst mit schwacher Salpetersäure und giebt erst zuletzt stärkere Säure hinzu oder besser: man löst Phenol in conc. H_2SO_4 und behandelt die Phenolsulfonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35). Man verbraucht dann auf 1 Mol. Phenol nur 4—5 Mol. Salpetersäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 52). — Xanthorrhoea-Harz giebt, beim Behandeln mit mässig starker Salpetersäure, die Hälfte seines Gewichtes an Pikrinsäure (vrgl. LEA, *J.* 1858, 415; WITTSTEIN, *J.* 1875, 427). — Zur Reinigung kleiner Mengen Pikrinsäure führt man dieselbe in das schwer lösliche Kaliumsalz

über. Größere Mengen neutralisirt man mit Sodalösung und trägt in die heiße filtrirte Lösung Soda ein, wodurch das Natriumsalz ausgefällt wird. Man zerlegt dieses durch verd. Schwefelsäure (LEA, *J.* 1861, 635).

Hellgelbe Blätter (aus Wasser); citronengelbe, rhombische Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 122,5° (KÖRNER, *J.* 1867, 616). Spec. Gew. = 1,813 (RÜDORFF, *B.* 12, 251); = 1,763 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, verpufft bei raschem Erhitzen. Schmeckt sehr bitter. Reagirt sauer. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 0,626 Thle.; bei 15° 1,161 Thle.; bei 20° 1,225 Thle.; bei 26° 1,380 Thle.; bei 77° 3,89 Thle. Säure (MARCHAND, *J.* 1847/48, 539). Leicht löslich in Alkohol, Aether. Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8—10% Pikrinsäure (FRITZSCHE). Beim Kochen von Pikrinsäure mit Chlorkalklösung entstehen Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ und Chloranil. PCl_5 erzeugt Chlortrinitrobenzol. Durch Reduktionsmittel (Schwefelammonium u. s. w.) wird Amidodinitrophenol gebildet; Zinnchlorür oder HJ liefern Triamidophenol. Mit Cyankalium entsteht Isopurpursäure. Zersetzt sich beim Kochen mit conc. Kalilauge, unter Abscheidung von NH_3. Färbt Wolle und Seide echt gelb. Giftig.

Salze: MARCHAND, *A.* 48, 336; 52, 345; MÜLLER, *Z.* 1865, 189; C. LEA, *J.* 1858, 415. — $NH_4.C_6H_2(NO_2)_3O$. Hellgelbe Blätter (rhombische Krystalle). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. (Anwendung zu Zündmassen; Schießpulver: 54 Thle. pikrinsaures Ammoniak, 46 Thle. KNO_3; — bengalisches Feuer: 25 g pikrinsaures Ammoniak, 8 g Schwefel, 67 g $Ba(NO_3)_2$ BRUGÈRE, *Z.* 1869, 667). — $NH_3O.\bar{A}$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 233). — $Li.\bar{A}$. Spec. Gew. = 1,724—1,740 bei 20° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1068). — Das Natriumsalz löst sich in 10—14 Thln. Wasser von 15° (LIEBIG). — $K.\bar{A}$. Gelbe, glänzende Nadeln; zeigen unter Wasser ein lebhaftes Farbenspiel. Krystallsystem: rhombisch (SCHABUS, *J.* 1850, 392). Spec. Gew. = 1,852 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 340,46 Thln. Wasser von 6°; in 228,17 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). Löslich in 1138 Thln. Alkohol (90%) bei 0°; in 735,6 Thln. bei 20° (FRISCH, *J.* 1867, 622). Explodirt beim Erhitzen und durch den Schlag. — $Mg.\bar{A}_2 + 3Na.\bar{A} + 9H_2O$ (MÜLLER). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). Krystallisirt triklin (?) (RATH, *J.* 1860, 411). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). Hält $4H_2O$; spec. Gew. = 2,518 bei 20; 1 Thl. löst sich in 176,55 Thln. Wasser von 6°; in 119,38 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS). — $Zn.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Hält, im Vacuum getrocknet, $5H_2O$ (MARCHAND); — $Zn.\bar{A}_2 + 3NH_3$ (LEA, *J.* 1861, 636); — $Zn.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Cd.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (MÜLLER); — $Cd.\bar{A}_2 + 3NH_3$ (LEA); — $Cd.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Hg_2.\bar{A}_2$ (LIEBIG). — $Al.\bar{A}_2(OH) + 8H_2O$ (MÜLLER). — $Tl.\bar{A}$ (KUHLMANN, *A.* 126, 78; *J.* 1864, 254). Entzündet sich durch den Schlag (BÖTTGER, *J.* 1866, 860). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (E. KOPP, *A. ch.* [3] 13, 233). Spec. Gew. = 2,831 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 170,35 Thln. Wasser bei 6° und in 113,17 Thln. bei 15° (POST, MEHRTENS). — Basische Salze: $Pb.\bar{A}(OH)$; — $Pb.\bar{A}_2 + 2PbO$; — $Pb.\bar{A}_2 + 4PbO$ (MARCHAND); — $Pb(C_2H_3O_2)[C_6H_2(NO_2)_3O] + H_2O$. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MÜLLER). — $Fe.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MÜLLER); — $Fe.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$; — $Fe.\bar{A}_2(OH) + 8H_2O$ (M.). — $Co.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND); — $Co.\bar{A}_2 + 4NH_3$ (LEA, *J.* 1861, 636); — $Co.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Ni.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (MARCHAND); — $Ni.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND); $+ 10H_2O$ (MÜLLER); — $Cu.\bar{A}_2 + 4NH_3$ (LEA). — $Ag.\bar{A} + 1/2H_2O$ (MARCHAND). Hält $1H_2O$; spec. Gew. = 2,816 bei 20°; 1 Thl. löst sich in 170,09 Thln. Wasser bei 6°, und in 113,09 Thln. bei 15° (POST, MEHRTENS); — $Ag.\bar{A} + 2NH_3$ (LEA).

Methyläther (Trinitroanisol) $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anissäure oder Anisol mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *A.* 69, 238). Aus pikrinsaurem Silber und Jodmethyl. — Gelbe, monokline (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 514) Tafeln. Schmelzp.: 64°; spec. Gew. = 1,408 bei 20° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). Zerfällt beim Kochen mit starker Kalilauge in Alkohol und Kaliumpikrat. Geht beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in Trinitranilin über (SALKOWSKI, *A.* 174, 259).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus Silberpikrat und C_2H_5J (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 141, 80). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von Chlortrinitrobenzol, in absol. Alkohol, mit (2 At.) Natrium (AUSTEN, *B.* 8, 666) oder mit festem Aetzkali WILLGERODT, *B.* 12, 1277). — Lange, fast farblose Nadeln. Schmelzp.: 78,5°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Trinitranilin (SALKOWSKI).

Jodäthyläther $C_8H_6JN_3O_7 = (CH_2J.CH_2).C_6H_2(NO_2)_3O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Silberpikrat mit einer Chloroformlösung von Aethylenjodür $C_2H_4J_2$ (ANDREWS, *B.* 13, 44). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Aether, leicht in Chloroform.

Phenyltrinitrophenyläther $C_{12}H_7N_3O_7 = C_6H_5O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit einer Lösung von Phenolkalium in wässrigem Alkohol (WILLGERODT, *B.* 12, 1278).

Pikrinsaures Diazobenzol — s. S. 988.

Trinitrophenylacetat $C_8H_5N_3O_8 = C_2H_3O_2.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim … von 1 Thle. Pikrinsäure mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid (TOMMASI, DAVID, *A.* 16… — Dunkelgelbe Krystalle (aus absol. Aether). Schmelzp.: 75—76°. Entwickelt b… Essigsäure. Leicht löslich in warmem Alkohol. Aether. Zersetzt sich mit Wasser la… durch Alkalien rasch, in Pikrinsäure und Essigsäure.

Isopurpursäure (Pikrocyaminsäure) $C_8H_5N_5O_6 = C_6H_2(NO_2)_2.(N[CN]_2).(OH…$ *Bildung.* Die freie Säure existirt nicht. Man erhält das Kaliumsalz, wenn ma… 60° warme Lösung von 2 Thln. KCy in 4 Thln. H_2O in die heifse Lösung von … Pikrinsäure in 9 Thln. H_2O allmählich einträgt (HLASIWETZ, *A.* 110, 289; BAE… 1859, 458). — Salze: HLASIWETZ. — $NH_4.C_8H_4N_5O_6$. *Darstellung.* Aus dem Kaliums… NH_4Cl. — Aehnelt äufserlich ganz dem Murexid (purpursaures Ammoniak). Braunrothe K… mit grünem Glanze. In kaltem Wasser sehr wenig löslich. Die Lösung ist intensiv purpu… — $K.C_8H_4N_5O_6$ (BAEYER giebt die Formel $K.C_8H_2N_5O_5$). Braunrothe, grünglänzende Sc… (Rhombische Krystalle). Explodirt bei 215° und beim Uebergiefsen mit conc. Schwef… In kaltem Wasser wenig löslich. Wird aus der wässrigen Lösung durch conc. Potasch… ausgefällt. Die kleinste Menge Salz färbt Wasser roth. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (bei 100°). … glänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Braunrother Niederschl… bald dunkel-violettbraun wird. — $Ag.\bar{A}$. Brauner Niederschlag, löslich in viel siedendem …

Pikrinsäure und aromatische Kohlenwasserstoffe. Pikrinsäure ve… sich mit Kohlenwasserstoffen zu krystallisirten Verbindungen, denen durch NH_3 … die Pikrinsäure entzogen werden kann (FRITZSCHE, *A.* 109, 247). Dieses Verhalten … zur Trennung der Kohlenwasserstoffe benutzt werden. Man wendet dazu eine alkoh… Lösung von Pikrinsäure an (BERTHELOT, *Bl.* 7, 30).

Pikrinsaures Benzol $C_6H_6.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Bildung.* Beim Lösen von Pikri… in siedendem Benzol. Hellgelbe, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 85—90°. Verli… der Luft sofort Benzol. Löst sich unzersetzt in Alkohol und Aether, kann aber … nicht umkrystallisirt werden. Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidun… Benzol.

2. (β-)Benachbartes Trinitrophenol ($OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1:3:4:5$). *Bil…* Aus (a-)o-Dinitrophenol, (s-)m-Dinitrophenol oder aus m-Nitrophenol und rauch. Sa… säure (BANTLIN, *B.* 8, 22). — Hellgelbe Prismen (aus HNO_3). Schmelzp.: 174°. … löslich in heifsem Wasser, ziemlich löslich in kaltem. Färbt die Haut gelb.

Chlornitrophenole $C_6H_4ClNO_3 = C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$.

1. o-Chlor-o-Nitrophenol ($OH : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* En… neben o-Chlor-p-Nitrophenol, beim Behandeln von o-Chlorphenol mit kalter verd… petersäure (FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 309). — Gelbe Nadeln. Riecht safra… Schmelzp.: 70°. Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser, lei… Chloroform. — $K.\bar{A}$. Rothe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Rothbraune, kurze Prismen. — … $+ H_2O$. Kupferbraune, kurze Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, nicht viel lösli… heifsem. — $Ag.\bar{A}$. Carminrothe Blättchen.

2. o-Chlor-p-Nitrophenol ($OH : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Ei… von Chlor in geschmolzenes p-Nitrophenol (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 591). — Entsteht, … o-Chlor-o-Nitrophenol, beim Behandeln von o-Chlorphenol mit verd. Salpetersäure (… Theile HNO_3 [spec. Gew. = 1,36] und Wasser). Die beiden Chlornitrophenole … durch die Barytsalze getrennt. Das Baryumsalz des o-Chlor-o-Nitrophenols ist in … viel weniger löslich (FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 306). Entsteht auch aus (a-)o-Ch… Dinitrophenol (Schmelzp.: 110°), indem man es durch Schwefelammonium in Chlor… nitrophenol ($OH : Cl : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) überführt und dieses mit Aeth… zerlegt (FAUST, *Z.* 1871, 339). — Milchweifse Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Etw… Wasserdämpfen flüchtig. Sehr löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

$K.C_6H_3Cl(NO_2)O + H_2O$. Braune, leicht lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe … in Wasser nicht ganz leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Dunkelgelbe, leicht in Wasser … Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Kupferbraune, blättrige Nadeln.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Bildung.* Aus α-Amidonitrophenylmeth… durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GRIESS, *J.* 1866, 459). — Kleine Nadeln.

Derselbe Körper (?) entsteht durch Auflösen von Methyl-o-Chlorphenyläth… rauchender Salpetersäure (FISCHLI, *B.* 11, 1463). — Nadeln (aus Alkohol); zu … vereinigte Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 93—94°. Nicht sehr leicht löslich in … dem Alkohol. — Es ist noch nicht festgestellt, ob die NO_2-Gruppe sich in dem … wirklich an der p-Stelle befindet.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Behandeln Aethyl-p… phenyläther mit $KClO_3$ und HCl (HALLOCK, *Am.* 3, 21). — Krystalle. Schmelzp.: 7…

3. Unsymmetrisches m-Chlor-o-Nitrophenol ($OH:Cl:NO_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Beim Kochen von Chlor-o-Dinitrobenzol mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,13) am Kühler (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 768). Beim Eintragen von m-Chlorphenol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42), Fällen mit Wasser und Destilliren des Niederschlages mit Wasserdampf (UHLEMANN, *B.* 11, 1161). — *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine wässrige Lösung von salpetersaurem m-Chloranilin und destillirt hierauf (UHLEMANN). — Citronengelbe, feine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 38,9°. Kühlt man die geschmolzene Substanz durch Wasser ab, so schmilzt sie bei 32,7°; nach einigen Tagen zeigt die Probe aber wieder den Schmelzpunkt 38,9° (L.).

Na.Ā. Scharlachrothe, flache Prismen. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. Feine scharlachrothe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3Cl(NO_2)$. Lange, flache, schwach gelbgrün gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 70,5°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° m-Chlor-o-Nitranilin (Schmelzp.: 124°).

4. p-Chlor-o-Nitrophenol ($OH:Cl:NO_2 = 1:4:2$). *Darstellung.* Man trägt p-Chlorphenol in ein Gemenge von 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 15 Thln. Wasser ein, lässt 4 Tage stehen, führt das abgeschiedene Chlornitrophenol in das Natriumsalz über, zerlegt Letzteres durch HCl und reinigt das freie Chlornitrophenol durch Destillation mit Wasser (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 190). — Beim Chloriren von o-Nitrophenol (FAUST, SAAME). Beim Erwärmen von Nitro-p-Dichlorbenzol mit alkoholischem Kali, neben Dichloranilin u. s. w. (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1601). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), monokline Prismen (aus $CHCl_3$) (BODEWIG, *J.* 1879, 512). Schmelzp.: 86—87°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Wasser. Die Salze sind gelb oder roth, meist schwer löslich in kaltem Wasser. — NH_4.Ā. — Na.Ā + H_2O. Rothe Prismen. — Ba.Ā$_2$ + $4H_2O$ (FAUST, *A.* 173, 317). — Ag.Ā. Zinnoberrother Niederschlag.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Darstellung.* Ein Gemenge von Phenetol $C_2H_5O.C_6H_5$ und $KClO_3$ wird allmählich mit HCl übergossen, das Produkt, nach dem Waschen mit Wasser, destillirt und dann mit gewöhnlicher conc. Salpetersäure behandelt (HALLOCK, *Am.* 2, 258). — Blassgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 61—62° (F., S.).

Chlordinitrophenole $C_6H_3ClN_2O_5 = C_6H_2Cl(NO_2)_2.OH$. 1. p-Chlor-o-o-Dinitrophenol ($OH:NO_2:Cl:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Eintragen von p-Chlorphenol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (DUBOIS, *Z.* 1867, 205) und ebenso aus p-Chlorphenolsulfonsäure (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 154). Beim Chloriren von (v-)m-Dinitrophenol (ARMSTRONG, *B.* 6, 649). Bei der Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure entsteht wenig Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°) und wesentlich Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 111°) (PETERSEN, *B.* 6, 368). Beim Kochen von p-Dichlor-α-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 104°) mit Soda (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 234). Beim Kochen von Chlordinitranilin (Schmelzp.: 144,7°) mit Kalilauge (KÖRNER, *J.* 1875, 339). Beim Nitriren von (a-)m-Chlorsalicylsäure (SMITH, PEIRCE, *B.* 13, 35). — Hellgelbe Nadeln oder Blätter (aus Wasser); dunkelgelbe, grofse monokline Krystalle (aus $CHCl_3$) (BODEWIG, *J.* 1879, 512). Schmelzp.: 80,5°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, $CHCl_3$. Schmeckt bitter.

Salze: PETERSEN, BAEHR. Die Salze sind gelb oder roth, in Wasser und Alkohol schwer löslich. — NH_4.Ā. — Na.Ā + $3H_2O$. Scharlachrothe Drüsen. — K.Ā. Lange, röthliche Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. Feine, hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Pb.Ā$_2$ + H_2O. — Cu.Ā$_2$ + $2H_2O$. — Ag.Ā. Lange, rothe Nadeln.

Verbindung mit Anilin $C_6H_3ClN_2O_5.NH_2(C_6H_5)$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in warmem Wasser (SMITH, PEIRCE, *B.* 13, 35).

Methyläther $CH_3O.C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Fast farblose Blättchen. Schmelzp.: 65,4°. Giebt mit Ammoniak, schon in der Kälte, Chlordinitranilin (Schmelzp.: 144,7°) (KÖRNER, *J.* 1875, 339).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Blassgelbe, schiefrhombische Tafeln. Schmelzp.: 54—55° (PETERSEN, BÄHR).

Beim Nitriren von (a-)m-Chlorsalicylsäure erhieltem SMITH und PEIRCE, aufser dem obigen, noch ein zweites Chlordinitrophenol, das bei 79—80° schmolz und dessen Kaliumsalz $1\frac{1}{2}H_2O$ enthielt, in orangegelben Nadeln krystallisirte und in Wasser viel löslicher war als das Salz des p-Chlor-o-o-Nitrophenols. Das Silbersalz krystallisirte in bronzefarbigen Nadeln.

2. o-Chlor-m-Dinitrophenol ($OH:Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus o-Chlorphenol und gewöhnlicher Salpetersäure (GRIESS, *A.* 109, 286; ARMSTRONG,

Z. 1871, 679; FAUST; MÜLLER, *A.* 173, 312). Aus o-Nitrophenol durch Chloriren u darauf folgendes Nitriren (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 195); ebenso aus p-Nitrophen (SEIFART, *A. Spl.* 7, 197). Beim Nitriren von o-Chlorphenolsulfonsäure (ARMSTRONG PREVOST, *B.* 7, 405) oder von zweifach gechlorter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, 1871, 516). Aus Pikrinsäure und Chlorjod (PETERSEN, *B.* 6, 369) oder durch Reducir der Pikrinsäure zu Amidodinitrophenol und Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chl (FAUST, 1871, 339). Durch Einleiten von Chlor in (a-)m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 114 (FAUST, *Z.* 1871, 338). — Gelbliche Blättchen (aus Weingeist); irreguläre sechsseitig Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 110—111°. Wenig löslich in heißem Wasser, unlöslic in kaltem, leichter löslich in Alkohol und Aether. Schmeckt sehr bitter. Das Pulve oder der Dampf der Säure reizt heftig zum Husten und Niesen (eine mehreren Chlor nitrophenolen eigenthümliche Eigenschaft).

Salze: ARMSTRONG, *Z.* 1871, 517. — $NH_4.\bar{A}$. Hellgelbe Nadeln, sehr schwer löslic in kaltem Wasser. Ist wasserfrei (GRIESS); hält $1H_2O$ (FAUST, SAAME); hält $1^1/_2H_2O$ (ARM STRONG). — $Na.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ und $+ 10H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 9H_2O$ (F., S.). Gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser. Hält $9^1/_2H_2O$ (A.). Hä $10H_2O$ (FAUST, MÜLLER); nach dem Trocknen, über Schwefelsäure im Vacuum, $1H_2O$ und ist dann tief roth gefärbt (G.). — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (F., S.).

3. Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 70°). *Bildung.* Beim Kochen von (β-)p-Dichlor-dinitrobenzol (Schmelzp.: 101°) mit Soda (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 234). — Lange Nadeln. — Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln.

4. Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 114°) (?). *Bildung.* Rohes Chlorphenol wurde in Sulfonsäuren übergeführt und dann mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) behandelt. Es bildeten sich die Chlordinitrophenole mit dem Schmelzp.: 80,5° und 114° (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* 157, 161). — Hellgelbe, haarfeine Nadeln (aus Wasser); quadratische Tafeln (aus $CHCl_3$). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Ziegelrothe Warzen, ziemlich löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

FAUST (*A.* 173, 318) vermochte dies Chlordinitrophenol nicht darzustellen. PETERSEN (*A.* 176, 186) hält seine Angaben aufrecht.

Dichlornitrophenole $C_6H_3Cl_2NO_3 = C_6H_2Cl_2(NO_2).(OH)$. 1. Dichlor-o-Nitrophenol ($OH:Cl:Cl:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus gewöhnlichem Dichlorphenol (Schmelzp.: 43°) und rauchender Salpetersäure (FISCHER, *A. Spl.* 7, 185) und aus der Sulfonsäure dieses Dichlorphenols mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 678). Beim Einleiten von Chlor in Chlornitrophenol (Schmelzp.: 90,5°) (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 195). Aus p-Phenolsulfonsäure durch Behandeln mit verd. Salpetersäure und darauf folgendes Chloriren (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 52). Durch Nitriren von zweifach-gechlorter Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 520). Aus o-Chlorphenol durch Nitriren und darauf folgendes Chloriren (ARMSTRONG, *B.* 7, 405). Beim Chloriren von Chlornitrophenolsulfonsäure, gebildet durch Nitriren von zweifach-gechlorter Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 520). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol); rhomboïdische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 121—122°. Spec. Gew. = 1,59 (gegen Wasser von 4°). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Geht beim Erwärmen mit starker Salpetersäure in p-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°) über (PETERSEN, *A.* 157, 164 und *B.* 6, 370).

Salze: FISCHER. — $NH_4.\bar{A}$. Tief orangerothe, sechsseitige Nadeln. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$ Chromrothe, platte Nadeln. Krystallisirt zuweilen auch mit $1H_2O$ (FAUST, *A.* 173, 317). — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Orangerothe Nadelbüschel, schwer löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $\bar{A}.Pb(OH)$.

Aethyläther $C_8H_7Cl_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Cl_2(NO_2)$. Perlmutterglänzende, abgeplatte Prismen. Schmelzp.: 29° (FISCHER).

Acetat $C_8H_5Cl_2NO_4 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_2(NO_2)$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz u Chloracetyl (FISCHER). — Weiße Nadelbüschel (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 77°. Wird v wässrigen Alkalien, beim Erhitzen, rasch zersetzt.

2. Dichlor-p-Nitrophenol ($OH:Cl:NO_2:Cl = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Einleit von Chlor in geschmolzenes p-Nitrophenol (SEIFART, *A. Spl.* 7, 198). Beim Nitriren v zweifach-gechlorter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 518). — Fast farblose Nade (aus Wasser); rhombische Säulen oder Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 125° unt Zersetzung. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Kaum löslich in Wasser; sehr leic löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, wenig in Benzol. Ersetzt man die NO_2-Gruppe dur Wasserstoff, so resultirt (v-)m-Dichlorphenol (Schmelzp.: 65°) (SEIFART). Zerfällt bei Erhitzen in Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$, Stickstoff und Stickoxyd (ARMSTRONG, BROW

mer Salpetersäure auf Trichlorphenol entsteht Dichlorchinon. Aus Trichlorphenyl-
her kann aber, mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte, eine bei 53—54° schmelzende, lisirte Verbindung erhalten werden, wahrscheinlich Aethyltrichlornitrophenyläther :, *A.* 149, 152). Wirkt Salpeterschwefelsäure in der Wärme auf Aethyltrichlor-äther ein, so erhält man

ethyltrichlordinitrophenyläther $C_2H_5O.C_6(NO_2)_2Cl_3$. Derbe Prismen. Schmelzp.: FAUST).

omnitrophenole $C_6H_4BrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).HO$. 1. o-Brom-p-Nitrophenol r : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Nitrophenol (BRUNCK; KÖRNER, 8, 323). — Lange, weiße Nadeln (aus Aether oder wässrigem Weingeist). lzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in siedendem Wasser. s K- und Na-Salz sind in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Orangegelbe, kleine Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein unlösliches, gelbes — $Ag.\bar{A}$.

ethyläther $CH_3O.C_6H_3Br(NO_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 106° (STAEDEL, DAMM, 838).

ethyläther $C_2H_5O.C_6H_3Br(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer alkoholischen von Aethyl-p-Nitrophenyläther mit Brom (HALLOCK, *Am.* 3, 20). — Schmelzp.: 138°.

.-)m-Brom-o-Nitrophenol (OH : Br : NO_2 = 1 : 5 : 2). *Bildung.* Ist das Haupt-t der Einwirkung von kochender Natronlauge auf Brom-o-Dinitrobenzol (Schmelzp.: (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1160). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Ligroïn). lzp.: 44°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol, Aether und Ligroïn löslich. — $Na.\bar{A}$. Leicht in Wasser lösliche, dunkelrothe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. gelbe, in Wasser schwer lösliche Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dunkelrothe Nadeln; in schwer löslich. — $Ag.\bar{A}$.

-Brom-o-Nitrophenol (OH : Br : NO_2 = 1 : 4 : 6). *Bildung.* Aus o-Nitrophenol Brom (BRUNCK, *Z.* 1867, 203; KÖRNER, *Z.* 1868, 323); aus p-Bromphenol und ersäure (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 170). Beim Kochen von Brom-o-Dinitrobenzol r(NO_2)$_2$ mit Natronlauge entsteht m-Brom-o-Nitrophenol, neben wenig p-Brom-phenol (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1159). — *Darstellung.* 1 Vol. p-Bromphenol, gelöst Vol. Eisessig, wird allmählich mit (1 Mol.) rauchender Salpetersäure, verdünnt mit 10 Vol. :, unter Abkühlung versetzt (HÜBNER, BRENKEN). — Lange, schwefelgelbe Nadeln (aus l); monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 547). Schmelzp.: 88°. Wenig löslich em Alkohol, leichter in heißem. Leicht löslich in Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Na.\bar{A}$. Tiefrothe kleine Nadeln. Sehr löslich. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Blutrothe , in Wasser ziemlich löslich. — $Ba.\bar{A}_2$. Rothe, kleine Nadeln oder rhombische Tafeln.

Soc. [2] 10, 865). Beim Erwärmen von p-Bromdinitrophenol mit Wasser und Brom auf 100° (ARMSTRONG). Beim Erwärmen von Pikrinsäure mit Wasser und Brom (ARMSTRONG, *B.* 6, 650). Aus Tribromphenol und HNO_3 (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 448). — Schwefelgelbe, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 118,2° (KÖRNER). Ziemlich löslich in kochendem Alkohol, noch leichter in Aether.

Salze: LAURENT. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Prismen. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}$. Dunkelgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verliert an der Luft $\frac{1}{2}H_2O$ (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 172). — $Ca.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser (H., Br.). Krystallisirt mit $7H_2O$ und mit $8H_2O$ (ARMSTRONG, BROWN). — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (H., Br.). Hält $4H_2O$ (LAURENT). Hält 4 oder $5H_2O$ (ARMSTRONG, BROWN). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (L.).

2. p-Brom-m-Dinitrophenol ($OH:NO_2:Br:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Bromphenol, in essigsaurer Lösung, mit rauchender Salpetersäure (KÖRNER, *A.* 137, 203; *J.* 1875, 336). Aus o-Nitrophenol durch Bromiren und darauf folgendes Nitriren (ARMSTRONG, PREVOST, *B.* 7, 922). Beim Bromiren von (v-)m-Dinitrophenol (KÖRNER, *J.* 1875, 339). Beim Kochen von β-p-Dibromdinitrobenzol mit Kaliumnitritlösung (AUSTEN, *J.* 1878, 550). — Goldgelbe, lange Nadeln; monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 548). Schmelzp.: 85,6° (KÖRNER, *J.* 1875, 336); 71° (AUSTEN). Ziemlich löslich in siedendem Wasser. Geht beim Erwärmen mit Wasser und Brom auf 100° in das bei 118° schmelzende Bromdinitrophenol über (ARMSTRONG, *J.* 1875, 427). Wird durch rauchende Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt.

$K.\bar{A}$. Rothe, metallgrün glänzende Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (KÖRNER). Hält $1H_2O$ (ARMSTRONG, *B.* 6, 650). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem (ARMSTRONG). — $Ba.\bar{A}_2$. Safrangelbe Nadeln (AUSTEN). — $Ag.\bar{A}$. Rothe Nadeln (AUSTEN).

Aethyläther $C_8H_7BrN_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_2Br(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz C_2H_5J (SCHOONMAKER, VAN MATER, *Am.* 3, 185). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 66°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Wird von Natronlauge, schon in der Kälte, verseift.

3. m-Bromdinitrophenol (Schmelzp.: 91,5°). *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von m-Dibromdinitrobenzol (Schmelzp.: 117,4°) mit (2 Mol.) Kalilauge (1:6) im Wasserbade (KÖRNER, *J.* 1875, 340). — Kleine Blättchen oder lange Nadeln. Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grofsen Prismen. Schmelzp.: 91,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und conc. Salpetersäure. — Das Kaliumsalz krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr langen, hellgelben, wasserfreien Nadeln. Erkaltet die Lösung, so färben sich die Krystalle dunkler und decrepitiren dabei stark.

Methyläther $CH_3O.C_6H_2Br(NO_2)_2$. Kleine Prismen (aus Aether); sehr dünne, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109,4°.

Dibromnitrophenole $C_6H_3Br_2NO_3 = C_6H_2Br_2(NO_2).OH$. 1. Dibrom-o-Nitrophenol ($OH:NO_2:Br:Br = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Nitriren von (a-)m-Dibromphenol (KÖRNER, *A.* 137, 207), von zweifach-gebromter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, BROWN) oder von zweifach-gebromter Phenoldisulfonsäure (ARMSTRONG, *Soc.* [2] 10, 865). Beim Bromiren von o-Nitrophenol (BRUNCK, *Z.* 1867, 203; KÖRNER, *Z.* 1868, 323). — *Darstellung.* Man fügt Bromwasser zu einer Lösung von o-Nitrophenol in ätzendem oder kohlensaurem Alkali, so lange noch eine Trübung entsteht. Der Niederschlag ist fast reines Dibromnitrophenol (GOLDSTEIN, *Ж.* 10, 354). — Grofse, goldgelbe, monokline Prismen (aus Alkohol) (ARZRUNI, *J.* 1877, 548). Schmelzp.: 117,5°. Leicht sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ausnehmend schwer löslich. — $K.\bar{A}$. Scharlachrothe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. — Das Baryumsalz ist ein orangerother Niederschlag.

Methyläther $CH_3O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. Lange, schwach grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 76,7°. In kaltem Alkohol wenig löslich. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170° in Dibrom-o-Nitranilin (Schmelzp.: 127,3°) über (KÖRNER, *J.* 1875, 337).

2. Dibrom-p-Nitrophenol ($OH:Br:NO_2:Br = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Nitrophenol (BRUNCK, *Z.* 1867, 204). Beim Nitriren zweifach gebromter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* [2] 10, 857). Beim Bromiren von p-Nitrophenolsulfonsäure (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 94). Aus Tribromphenol und (1 Mol.) Salpetersäure, die vorher mit Eisessig verdünnt ist (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 448). — Krystalle. Schmelzp.: 141° (BRUNCK; KÖRNER, *Z.* 1868, 323). Zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes. — $K.\bar{A}$. Orangegelbe Nadeln. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in hellgelben Blättchen (BR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Lange, hellgelbe Nadeln (BR.). Wird über Schwefelsäure roth und hält dann $3\frac{1}{2}H_2O$ (P., B.). — $Ag.\bar{A}$ (BR.).

Methyläther $CH_3O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 122,6°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° in Dibrom-p-Nitranilin (Schmelzp.: 202,5°) über (KÖRNER, *J.* 1875, 337).

Jodnitrophenole $C_6H_4JNO_3 = C_6H_3J(NO_2).OH$.

1. α-Jod-o-Nitrophenol. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von o-Nitrophenol in Eisessig mit Jod und Quecksilberoxyd entstehen zwei Jodnitrophenole. Man bindet sie an Kali und löst die Kalisalze in Alkohol. Erst krystallisirt das α-Salz und dann das β-Salz (BUSCH, *B.* 7, 462). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 90—91°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich, in Alkohol, Aether und heißem Wasser. — K.Ā. Rothe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2. β-Jod-o-Nitrophenol. *Bildung.* Siehe α-Jod-o-Nitrophenol. — Kurze, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 66—67° Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser. — K.Ā + H_2O. Kleine, rothe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. Jod-p-Nitrophenol (OH:J:NO_2 = 1:2:4). *Bildung.* Die Lösung von p-Nitrophenol in Eisessig wird mit (2 At.) Jod versetzt, das ebenfalls in Eisessig gelöst ist, und dann (½ Mol.) HgO zugegeben (BUSCH, *B.* 7, 462). — Kleine, derbe, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā + ½H_2O. Lange, gelbrothe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol.

Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure und darauf mit Salzsäure entsteht nach KÖRNER (*Z.* 1868, 324) ein bei 93° schmelzendes Jodnitrophenol.

Joddinitrophenole $C_6H_3JN_2O_5 = C_6H_2J(NO_2)_2.OH$.

1. o-Joddinitrophenol (OH:J:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6). *Bildung.* Aus Dinitrophenol, Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *Z.* 1868, 325). Aus Dinitrophenol mit Jod und Quecksilberoxyd, oder aus Dinitroamidophenol durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (ARMSTRONG, *B.* 6, 651). — Lange, haarfeine, citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106° (A.). — Das Kaliumsalz bildet rothe, monokline Tafeln.

2. p-Joddinitrophenol (OH:NO_2:J:NO_2 = 1:2:4:6). Aus β-Dinitrophenol mit Jod und Quecksilberoxyd (ARMSTRONG, *B.* 6, 650) oder mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1875, 340). — Lange, chromgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 112,9° (K.). Wenig löslich in Alkohol. — Das Kaliumsalz bildet lange Nadeln, die im durchfallenden Licht rubinroth erscheinen und einen metallisch-grünen Glanz zeigen. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Aetzkalilösung.

Dijodnitrophenole $C_6H_3J_2NO_3 = C_6H_2J_2(NO_2).OH$.

1. Dijod-o-Nitrophenol (OH:NO_2:J:J = 1:2:4:6). *Bildung.* Aus o-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Feine, dunkelgelbe Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 98°. Wenig löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether. — Na.Ā + H_2O. — K.Ā. Leicht lösliche, rothbraune Nadeln.

2. Dijod-p-Nitrophenol (OH:J:NO_2:J = 1:2:4:6). *Bildung.* Aus p-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *Z.* 1868, 324). Aus der o-Sulfonsäure des p-Nitrophenol mit Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 91). Aus Nitrosalicylsäure mit Jod und HgO (neben Jodnitrosalicylsäure) (WESELSKY, *A.* 174, 107). — Große, farblose Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 156,5° (K.). Zersetzt sich bei 175°. Leicht löslich in Alkohol, fast gar nicht in Alkohol. — Na.Ā + 2H_2O Gelbrothe Nadeln; sehr löslich in Wasser (P., B.). — K.Ā (bei 120°). Rothe, grünschillernde Krystalle (W.).

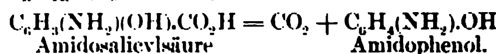
Eine mit Jod versetzte, kochende Lösung von (v-)m-(?)Nitrosalicylsäure scheidet, auf Zusatz von Kalilauge, unter heftiger Reaktion die Kalisalze zweier isomerer Dijodnitrophenole ab. — Die Natriumsalze halten 2H_2O, die Kaliumsalze 1¾H_2O(?) (PIRIA, *A.* 198, 268).

Bromjodnitrophenole $C_6H_3BrJNO_3 = C_6H_2BrJ(NO_2).OH$.

1. Bromjod-o-Nitrophenol (OH:NO_2:Br:J = 1:2:4:6). *Bildung.* Aus Brom-o-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Orangefarbene Prismen (aus Aether); monokline Tafeln (GROTH, *J.* 1877, 549). Schmelzp.: 104,2°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Salze sind schwer löslich. — Na.Ā + H_2O. — K.Ā. Braune flache Prismen.

2. Bromjod-p-Nitrophenol (OH:Br:NO_2:J = 1:2:4:6). *Bildung.* Aus Brom-p-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Farblose Prismen (aus Aether). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. — K.Ā. Gelbe Nadeln.

Amidophenole. Die Nitrophenole gehen durch Reduktion, am besten mit Zinn und Salzsäure, in Amidophenole über. Dieselben Körper entstehen beim Erhitzen der Amidoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ mit Baryt.



$$C_6H_3(NH_2)(OH).CO_2H = CO_2 + C_6H_4(NH_2).OH$$
Amidosalicylsäure Amidophenol.

Das Phenol selbst besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften. Durch den Eintritt der NH_2-Gruppe sind dieselben völlig abgestumpft: die Amidophenole verbinden sich nicht mehr mit Basen, wohl aber mit Säuren. Der Wasserstoff der NH_2-Gruppe kann, gleichwie in anderen Aminen, leicht durch Säurereste vertreten werden. — Die Säurederivate der o-Amidophenole sind wenig beständig und verlieren leicht $1H_2O$, indem sie in Anhydroderivate übergehen. $NH_2.C_6H_4.OH + CHO(OH) = NH(CHO).C_6H_4.OH + H_2O = C_6H_4 <^{N}_{O}> CH + 2H_2O$. Reducirt man substituirte Nitrophenole, so erhält man substituirte Amidophenole: aus Chlornitrophenol entsteht Chloramidophenol u. s. w. Die substituirten Amidophenole nähern sich um so mehr den Säuren, je mehr negative Elemente oder Gruppen in denselben vorhanden sind. Chlor, Brom oder Jod steigern den negativen Charakter weniger als wie Nitrogruppen. Nitroamidophenol verbindet sich z. B. wieder mit Basen. Dinitrophenole gehen durch Schwefelammonium in Amidonitrophenole und durch Zinn und Salzsäure in Diamidophenole über. Letztere sind zweisäurige Basen. Ebenso entsteht aus Trinitrophenol durch Schwefelammonium Amidodinitrophenol — eine einbasische Säure — und durch Zinn und Salzsäure Triamidophenol, eine dreisäurige Base.

Amidophenol $C_6H_7NO = C_6H_4(NH_2).OH$. 1. o-Amidophenol. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitrophenol mit Schwefelnatrium (HOFMANN, *A.* 103, 351) oder besser mit Zinn und Salzsäure (SCHMITT, COOK, *Kekulé's Lehrb.* 3, 62; vergl. FITTICA, *B.* 13, 1536). — Rhombische Schuppen. Färbt sich leicht braun. Schmelzp.: 170°. Sublimirbar. Löslich in 59 Thln. Wasser von 0°, in 23 Thln. Alkohol, viel leichter in Aether. —

$C_6H_4(NH_2)(OH).HCl$. Lange Nadeln. Löst sich bei 0° in 1,25 Thln. Wasser und in 2,36 Thln. Alkohol. — $(C_6H_7NO)_2.H_2SO_4$. Rhombische Prismen.

Acetat $C_6H_7NO.C_2H_4O_2$. Schmilzt bei 150°. Löst sich bei 0° in 65 Thln. Wasser und in 40 Thln. Alkohol.

Methyläther (o-Anisidin) $C_7H_9NO = CH_3O.C_6H_4(NH_2)$. Oel. Siedep.: 216°. Spec. Gew. = 1,108 bei 26° (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Siedep.: 226,5° bei 734 mm (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 239). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch einen chinonartigen, bei 138° schmelzenden Körper $C_6H_3O_2.OCH_3$ (?).

Salze: MÜHLHÄUSER. — $C_7H_9NO.HCl$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9NO.HBr$. Krystalle. — $C_7H_9NO.HJ$. Lange Spieſse, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9NO.H_2SO_4$. Krystalle, löslich in Alkohol; — $(C_7H_9NO)_2.H_2SO_4$. Groſse Krystalle. — Dioxalat $C_7H_9NO.C_2H_2O_4$. Krystalle löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_7H_9NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, goldgelbe Nädelchen; schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_8H_{11}NO = C_2H_5O.C_6H_4(NH_2)$. *Darstellung.* Man reducirt o-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$ mit Zinn und Salzsäure, übersättigt das Produkt mit Natronlauge und destillirt im Dampfstrome (FÖRSTER, *J. pr.* (2) 21, 344). — Oel. Siedep.: 228° (GROLL, *J. pr.* (2) 12, 208); 229° bei 756 mm (F.). Bleibt bei —21° flüssig.

Methylamidophenol $C_7H_9NO = OH.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Der **Methyläther** (Methylanisidin) $C_8H_{11}NO = CH_3O.C_6H_4.NH(CH_3)$ entsteht beim Vermischen von o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ und Methyljodid im Kältegemisch (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 247). — Flüssig. Siedep.: 218—220°. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, kurze Prismen; ziemlich schwer löslich in Wasser.

Dimethylamidophenol $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von salzsaurem Trimethylamidophenol. $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3Cl = OH.C_6H_4.N(CH_3)_2 + CH_3.Cl$ (GRIESS, *B.* 13, 249). — Kleine rhombische Prismen. Schmelzp.: 45°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure, Kalilauge. Giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. — Das salzsaure Salz ist ein Gummi.

Methyläther $C_9H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Trimethylamidophenol $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$ (GRIESS). Aus o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ und Methyljodid (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 248). — Flüssig. Siedep.: 210—212°; spec. Gew. = 1,016 bei 23°. Verhält sich vielfach wie Dimethylanilin. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe, rhombische Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem.

Trimethylamidophenol $C_9H_{15}NO_2 = OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *Darstellung.* Man vermischt eine kalte Lösung von 1 Thl. salzsaurem Amidophenol in Holzgeist mit 3 Thln. Jodmethyl und hierauf mit conc. Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion. Das Gemisch bleibt

unter öfterem Zusatz von Kali, stehen, bis keine saure Reaktion mehr eintritt. Dann destillirt man den Holzgeist ab und setzt zum Rückstande HJ. Das ausgeschiedene jodwasserstoffsaure Salz wird aus Wasser umkrystallisirt und mit Ag_2O zerlegt (GRIESS, *B.* 13, 246).

Prismen. Schmeckt sehr bitter. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Geht bei 105° in das Anhydrid $C_9H_{13}NO = C_6H_4\langle{}^{O}_{N(CH_3)_3}$ über. Wandelt sich bei der Destillation in den isomeren Dimethylamidophenolmethyläther um. Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit CO_2. — $C_9H_{14}NO.Cl + 2H_2O$. Zolllange Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in CH_3Cl und Dimethylamidophenol. — $(C_9H_{14}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{14}NO.J + H_2O$. Undeutliche Prismen; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Reagirt stark sauer. Neutralisirt man die Lösung mit NH_3, so krystallisirt das Salz $C_9H_{14}NOJ.C_9H_{13}NO$ in schwer löslichen Nadeln. — Nitroprussidsalz $(C_9H_{13}NO)_2.H_2(FeCy_5NO)$. Blättchen oder Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyläther $C_{10}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Das Jodür entsteht, wenn eine methylalkoholische Lösung von Trimethylamidophenol mit Jodmethyl und etwas Kalilauge längere Zeit in der Kälte stehen bleibt, — oder beim Behandeln von Dimethylamidophenolmethyläther mit Jodmethyl (GRIESS, *B.* 13, 649). Aus o-Anisidin und CH_3J (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 250). — Der freie Methyläther wird aus dem Jodür durch Silberoxyd abgeschieden. Er reagirt stark alkalisch und zieht begierig CO_2 an. Zerfällt beim Erhitzen in Holzgeist und Diamidoanisol $N(CH_3)_2.C_6H_4.OCH_3$. — $(C_{10}H_{16}NOCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen oder Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_{16}NO.J$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht bei Siedehitze (GR.). Perlmutterglänzende, orthorhombische Tafeln (M.).

Aethylamidophenol $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Der Aethyläther $C_8H_{10}NO.C_2H_5$ zerfällt bei 4—5 stündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° in Chloräthyl und salzsaures Aethylamidophenol. Man übersättigt das Salz mit Natronlauge und nimmt das freie Aethylamidophenol in Aether auf (FÖRSTER, *J. pr.* (2) 21, 356). — Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 167,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Chloroform, leichter in heifsem Benzol, schwerer in CS_2. Die Salze sind wenig beständig; sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol.

$C_8H_{11}NO.HCl$. Nadeln oder schiefrhombische Säulen. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, spitze Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{11}NO.HBr$.

Aethyläther $C_{10}H_{15}NO = C_2H_5O.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Darstellung.* 100 g o-Amidophenetol $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ werden 4—5 Stunden lang mit 84 g Bromäthyl auf 60° erhitzt, das entstandene Salz mit Natron zerlegt und der freie Aethyläther mit Aether ausgezogen (FÖRSTER).

Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 234—236° bei 751 mm. Spec. Gew. = 1,021 bei 18,3°. Bleibt bei —21° flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In jedem Verhältniss mischbar mit Aether, Benzol, CS_2. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Chloracetyl wirkt heftig ein. — Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

$C_{10}H_{15}NO.HCl$. Lange Prismen; — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, schiefrhombische, gelbliche Prismen oder Täfelchen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HBr$. Schiefrhombische Tafeln. Schwer löslich in rauchender Bromwasserstoffsäure. — $C_{10}H_{15}NO.HJ$. Blättchen oder Säulen. — Oxalat $(C_{10}H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Dicke Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Nitrosoäthylamidophenol $C_8H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_4.N(C_2H_5)(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem Aethylamidophenol in absoluten Alkohol (FÖRSTER). — Blättchen. Schmelzp.: 121,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Verbindet sich nicht mit Basen oder Säuren. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wieder in Aethylamidophenol über (?).

Diäthylamidophenol $C_{10}H_{15}NO = OH.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt den Diäthylamidophenoläthyläther mit rauchender Salzsäure auf 130° (FÖRSTER, *J. pr.* (2) 21, 357). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedep.: 219—220°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, Alkohol, Benzol. Wird von Oxydationsmitteln äufserst leicht angegriffen. Liefert beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 110° den Aethyläther (?). $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.OH + C_2H_5J = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.OC_2H_5.HJ$ (?). — Die Salze krystallisiren gut, sind aber sehr zersetzlich; sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol.

$C_{10}H_{15}NO.HCl$. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliche, vierseitige, schiefrhombische Säulen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HBr$. Rhombische Tafeln.

Aethyläther $C_{12}H_{19}NO = C_2H_5O.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Amidophenetol mit Jodäthyl und absoluten Alkohol auf 120° und zerlegt das gebildete jodwasserstoffsaure Salz durch Alkalien (FÖRSTER). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 227—228°

bei 754,3 mm. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ .... Chloracetyl scheint nicht einzuwirken. Bildet mit Säuren dicke, leimartige, durchsichtige Massen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Die Salze der Jod- oder Bromwasserstoffsäure zerfallen bei der trocknen Destillation in C_2H_5J (resp. C_2H_5Br) und Aethylamidophenol. — $C_{12}H_{19}NO.HBr$.

Formylamidophenoläthyläther $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH(CHO)$. *Bildung.* Aus Amidophenoläthyläther und Ameisensäureester (GROLL, *J. pr.* [2] 12, 208). — Krystalle. Schmelzp.: 62°. Siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 292°.

Methenylamidophenol $C_7H_5NO = C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CH$. *Bildung.* Bei längerem Kochen gleicher Theile Ameisensäure und o-Amidophenol (LADENBURG, *B.* 10, 1124). — Prismen. Schmelzp.: 30,5°; Siedep.: 182,5°. Dampfdichte = 112,5 (Theorie = 119). Giebt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure o-Amidophenol.

Acetylamidophenol $C_8H_9NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amidophenol mit Essigsäureanhydrid entsteht Aethenylamidophenol C_8H_7NO, das beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 in Acetylamidophenol übergeht (LADENBURG, *B.* 9, 1524). Leichter gewinnt man den Körper durch Behandeln von o-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig (MORSE, *B.* 11, 232). — Blättchen (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser. Löst sich in Kali. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130°, oder mit alkoholischem Kali auf 120°, in Essigsäure und Amidophenol. P_2O_5 erzeugt Aethenylamidophenol.

Aethenylamidophenol $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CH.CH_3$. *Bildung.* Aus o-Amidophenol und Essigsäureanhydrid (s. Acetylamidophenol) (LADENBURG). — Flüssig. Siedep.: 200—201°. Spec. Gew. = 1,1365 bei 0°. Dampfdichte = 125 (ber. = 133). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit $CaCl_2$ (?). — Base. Die Salze sind sehr unbeständig; beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen scheiden sie Acetylamidophenol aus. — Das Sulfat ist in Wasser ungemein löslich. — $(C_8H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetanisid $C_9H_{11}NO = CH_3O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. Perlmutterglänzende Krystalle. Schmelzp.: 78°. Siedep.: 303—305°. Sehr leicht löslich in Eisessig und in heifsem Wasser (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 242).

Anhydro-o-Amidophenylglykolsäure $C_8H_7NO_2 = CH_2\langle{}^{OC_6H_4.NH}_{CO}\rangle$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrophenylglykolsäure mit salzsaurem Zinnchlorür (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 288). — Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Schmelzp.: 143—144°. Sublimirt leicht in Blättchen. Löst sich nicht in NH_3; löst sich in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Verändert sich nicht beim Kochen mit conc. Kalilauge.

Oxyphenylurethan $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und Amidophenol, bei Gegenwart von Aether (GROENVIK, *Bl.* 25, 177). — Trikline, tafelförmige Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 85°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Aether. Ziemlich löslich in Alkalien. Zerfällt beim Kochen mit Baryt oder Kali in CO_2, Alkohol und Amidophenol. Spaltet sich bei der Destillation in Alkohol und Oxycarbanil.

o-Oxycarbanil $C_7H_5NO_2 = OH.C_6H_4.N.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Oxyphenylurethan (GROENVIK). $OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.OH + OH.C_6H_4.N.CO$. — Röthliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136—138°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Sehr leicht löslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 160° entsteht Amidophenol. — $AgO.C_6H_4.N.CO$. *Darstellung.* Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Oxycarbanil mit $AgNO_3$ erhalten.

Anisylharnstoff $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Anisidin und Kaliumcyanat (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 244). — Krystalle. Schmelzp.: 146,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol.

Dianisylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$. *Bildung.* Durch Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Anisidin (MÜHLHÄUSER). — Krystalle. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

Phenylenharnstoff $C_7H_6N_2O = OH.C_6H_4.NH.CN$ (?). *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Oxyphenylthioharnstoff mit gelbem Quecksilberoxyd (BENDIX, *B.* 11, 2264). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 129—130°. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether. Unlöslich in kalter Natronlauge. Verbindet sich mit Salzsäure und liefert ein Platindoppelsalz.

o-Oxyphenylthioharnstoff $C_7H_8N_2SO = NH_2.CS.NH.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Man st salzsaures o-Amidophenol und gleich viel Rhodankalium in wenig Wasser und dickt s Gemenge vorsichtig über freiem Feuer ein. Bei zu starkem Erhitzen entsteht Oxy-benylsenföl (BENDIX, *B.* 11, 2263). — Krystalle. Schmilzt bei 161° unter Zer-tzung. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht i Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien. Verbindet sich mit HCl. Geht beim ochen mit Alkohol und HgO in Phenylenharnstoff über. — $(C_7H_8N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$.

Anisylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2OS = CH_3O.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Durch rwärmen von salzsaurem Anisidin mit Rhodankalium (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 246). — adeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°.

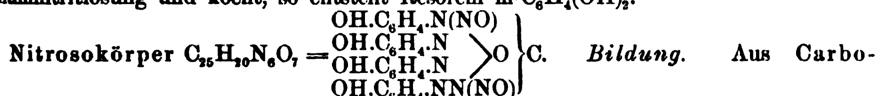
Dianisythioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_2S = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CS$. *Bildung.* Durch Er-itzen von Anisidin mit Kali, Alkohol und CS_2 (MÜHLHÄUSER). — Nadeln (aus Alkohol). chmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Oxyphenylsenföl $(OH.C_6H_4.N.CS)_x$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von -Amidophenol mit CS_2 (DÜNNER, *B.* 9, 465). Beim Erhitzen von Oxyphenylthioharnstoff s. d.). — Breite Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 196°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in siedendem, leicht löslich in Aether, Eisessig, wenig in Alkohol. Löst sich leicht in Ammoniak und krys-tallisirt daraus unverändert. Zerfällt mit Salzsäure bei 170° in CO_2, H_2O und Amidophenol.

Farbstoff $C_{24}H_{10}N_3O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von salzsaurem o-Amido-phenol (G. FISCHER, *J. pr.* [2] 19, 318). — *Darstellung.* Man vermischt eine Lösung von 15 Thln. rothem Blutlaugensalz in 300 Thln. Wasser allmählich mit einer Lösung von 10 Thln. salzsaurem o-Amidophenol in 300 Thln. Wasser, erhitzt zum Kochen, wäscht den ent-stehenden Niederschlag mit heifsem Wasser und unterwirft ihn dann der Sublimation.

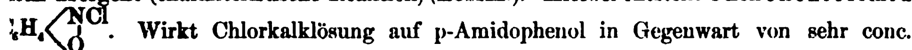
Rothe Nadeln. Sublimirt ohne vorher zu schmelzen; der Dampf ist gelbgrün. Un-löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether (Unterschied von o-Amidophenol). Färbt sich mit conc. Schwefelsäure indigoblau. Löst sich in Säuren mit blauer oder tiefvioletter Farbe; es entstehen dabei Salze, die aber schon durch Wasser zerlegt werden.

2. m-Amidophenol. *Bildung.* Aus m-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (BANTLIN, *B.* 11, 2101). — Das salzsaure Salz bildet in Wasser sehr leicht lösliche Körner. Das freie m-Amidophenol ist sehr leicht zersetzlich. Versetzt man sein schwefelsaures Salz mit Kaliumnitritlösung und kocht, so entsteht Resorcin m-$C_6H_4(OH)_2$.



Nitrosokörper $C_{25}H_{20}N_6O_7 = \left.\begin{matrix} OH.C_6H_4.N(NO) \\ OH.C_6H_4.N \\ OH.C_6H_4.N \\ OH.C_6H_4.NN(NO) \end{matrix}\right\} C$ (mit >O zwischen den mittleren Gliedern). *Bildung.* Aus Carbo-m-Amido-Tetraimidobenzol $(NH_2.C_6H_4.NH)_4$ mit salpetriger Säure (HÜBNER, *B.* 10, 1719). — Dunkler Niederschlag.

3. p-Amidophenol. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitrophenol mit Essig-säure und Eisenfeile (FRITZSCHE, *A.* 110, 166) oder besser mit Zinn und Salzsäure (SCHMITT, COOKE, *Kekulé's Lehrb.* 3, 62). Bei der Destillation von (a-)m-Amidosalicyl-säure mit Bimssteinpulver (SCHMITT, *J.* 1864, 423). — Blättchen, färbt sich leicht. Die farblose Lösung von p-Amidophenol in ätzenden oder kohlensauren Alkalien färbt sich an der Luft rasch violett. Schmilzt unter Zersetzung bei 184° (LOSSEN, *A.* 175, 296). Löst sich in 90 Thln. Wasser von 0°, und in 22 Thln. absol. Alkohol bei 0° (SCHMITT, COOKE). Sublimirt z. Thl. unzersetzt. Giefst man eine Lösung von salzsaurem p-Amido-phenol in Chlorkalklösung, so entsteht eine violette Färbung, die beim Umschütteln in Grün übergeht (charakteristische Reaktion) (LOSSEN). Hierbei entsteht Chinonchlorimid



$C_6H_4\langle{}^{NCl}_{O}$. Wirkt Chlorkalklösung auf p-Amidophenol in Gegenwart von sehr conc. Salzsäure, so entstehen Di- und Trichloramidophenol und dann Tri- und Tetrachlorchinon. Chlor erzeugt, unter diesen Umständen, Trichloramidophenol (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 435). p-Amidophenol bildet mit Brom sehr viel Chinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 3, 173). — Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung entsteht Chinon (KÖRNER, *J.* 1867, 15). Versetzt man eine Lösung von p-Amidophenol in verd. H_2SO_4 mit PbO_2, so geht as Amidophenol fast quantitativ in Chinon über (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 317).

$C_6H_4(NH_2)(OH).HCl$. Prismen. Löst sich bei 0° in 1,4 Thln. Wasser und in 10 Thln. sol. Alkohol (SCHMITT, COOKE, *J. pr.* [2] 19, 317). — Das essigsaure Salz schmilzt bei 33° und löst sich bei 0° in 9 Thln. Wasser und in 12 Thln. absol. Alkohol (SCH., C.).

Methyläther (p-Anisidin) $C_7H_9NO = CH_3O.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Aus p-Nitro-phenolmethyläther (p-Nitranisol) mit Schwefelammonium [redacted], *A.* 74, 300) oder mit

Zinn und Salzsäure (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Bei der Destillation von anishydroxamsaurem Baryum (LOSSEN, *A.* 175, 324). $N(CO.C_6H_4.OCH_3)H_2O = CO_2 + NH_2.C_6H_4.OCH_3$. — Große, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 55,5—56,5° (LOSSEN); 52° (BRUNCK). Siedep.: 245—246° (i. D.) (SALKOWSKI, *B.* 7, 1009).

$C_7H_9NO.HCl$. Blättchen (BRUNCK); lange Nadeln (LOSSEN). Färbt sich mit Eisenchlorid violett. — $(C_7H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgoldgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser (LOSSEN).

Dimethylamidophenolmethyläther $C_9H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von p-Trimethylamidophenol. $OH.C_6H_4N(CH_3)_3.OH = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$ (GRIESS, *B.* 13, 250). — Glänzende, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°.

Trimethylamidophenol $C_9H_{15}NO_2 = OH.C_6H_4.N(CH_3)_3(OH)$. *Bildung.* Aus p-Amidophenol, Jodmethyl und conc. Kalilauge in der Kälte (GRIESS, *B.* 13, 250). — Prismen oder Täfelchen. Wandelt sich bei der Destillation in den isomeren Dimethylamidophenolmethyläther um.

Methyläther $C_{10}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_3(OH)$. *Bildung.* Das Jodür entsteht bei längerem Stehen, in der Kälte, von Trimethylamidophenol mit Jodmethyl und Kali oder durch Behandeln von Dimethylamidophenolmethyläther mit Jodmethyl (GRIESS, *B.* 13, 649). Das Jodür wird durch Ag_2O zerlegt. — Stark kaustisch. Zerfällt bei der Destillation in Holzgeist und Dimethylamidophenolmethyläther. — $(C_{10}H_{16}NOCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbe, sechsseitige Prismen. — $C_{10}H_{16}NOJ$. Tafeln oder Blättchen.

Phenyläther $(C_6H_4.NH_2)_2O$ (?) — s. S. 1005.

Acetylamidophenol $C_8H_9NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig (MORSE, *B.* 11, 232). — Große, (monokline?) Prismen. Schmelzp.: 179°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heißem und in Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit HCl in Essigsäure und p-Amidophenol.

Diacetylamidophenol $C_{10}H_{11}NO_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Amidophenol mit Essigsäureanhydrid (LADENBURG, *B.* 9, 1528). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 150—151°.

Die entsprechende **Dibenzoylverbindung** $C_{20}H_{15}NO_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4NH(C_7H_5O)$ schmilzt bei 231° (LADENBURG).

p-Amidophenylglykolsäure $C_8H_9NO_3 = NH_2.C_6H_4O.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus p-Nitrophenylglykolsäure und salzsaurem Zinnchlorür (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 293). — Sehr unbeständig; in Wasser unlöslich.

p-Oxyphenylurethan $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. Aus p-Amidophenol und Chlorameisensäureester (GROENVIK, *Bl.* 25, 179). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkalien. Krystallisirt unverändert aus Ammoniak. Entwickelt beim Kochen mit Aetzkali Alkohol.

Anisidincyanat $C_8H_7NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N.CO$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Anisbenzhydroxamsäure. $N(CH_3O.C_6H_4.CO).(C_7H_5O)HO = CO.N.C_6H_4(OCH_3) + C_7H_6O_2$ (PIESCHEL, *A.* 175, 312).

Anisidinharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$. *Bildung.* Beim Kochen von anisbenzhydroxamsaurem Kalium mit Wasser (LOSSEN, *A.* 175, 295). $2N(CO.C_6H_4.OCH_3)(C_7H_5O)KO + H_2O = 2K.C_7H_5O_2 + CO(NH.C_6H_4.OCH_3)_2$. Beim Behandeln von Anisidincyanat mit Sodalösung (PIESCHEL, *A.* 175, 312). — Lange Prismen oder Nadeln. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 232—234°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird von conc. HCl bei 180—200° glatt zerlegt in CO_2, CH_3Cl und p-Amidophenol.

Anisidinthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2SO_2 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CS$. Blättchen. Schmelzp.: 185°. In Alkohol schwer löslich (H. SALKOWSKI, *B.* 7, 1012).

Anisidinsenföl $C_8H_7NSO = CH_3O.C_6H_4.N.CS$. Flüssig. Siedep.: 270° (SALKOWSKI).

Oxyfurfuranilin $C_{11}H_9NO_2 = OH.C_6H_4.N.C_5H_4O$. *Bildung.* Eine verdünnte wässrige Lösung von p-Amidophenol mit Furfurol versetzt, scheidet nach einigen Stunden Oxyfurfuranilin ab (H. SCHIFF, *A.* 201, 358). — Kleine, hellgelbe Prismen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Schmilzt unter Zersetzung bei 180—182°. Base. — Das salzsaure Salz erhält man durch Verdunsten der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salmiaklösung bei 50—60° als cantharidenglänzende, krystallinische Masse. Es löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol.

4. Ueber ein viertes Amidophenol: s. FITTICA, *J. pr.* [2] 24, 10.

Diamidophenole $C_6H_8N_2O = OH.C_6H_3(NH_2)_2$. 1. (a-)m- oder α-**Diamidophenol** ($OH : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus α-Dinitrophenol mit Jodphosphor und Wasser

GAUHE, *A.* 147, 66) oder mit Zinn und Salzsäure (HEMILIAN, *B.* 8, 768). — *Darstellung.* Man reducirt (1 Thl.) α-Dinitrophenol mit (4 Thln.) Zinn und (12 Thln.) Salzsäure und fällt durch conc. Salzsäure das salzsaure Salz aus (STUCKENBERG, *A.* 205, 66).

Das freie Diamidophenol ist äusserst leicht zersetzbar und daher noch nicht rein dargestellt. Die Salze krystallisiren gut, bräunen sich aber in wässriger Lösung rasch. Die wässrige Lösung der Salze wird durch Eisenchlorid oder $K_2Cr_2O_7$ tief dunkelroth gefärbt.

Salze: GAUHE. — $C_6H_8N_2O.2HCl$. Nadeln. — $C_6H_8N_2O.2HJ$. — $C_6H_8N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln.

Amidotrimethylamidophenol $C_9H_{14}N_2O = C_6H_3(NH_2)\langle{}^{O}_{\dot{N}(CH_3)_3}$ (O : $N(CH_3)_3$: NH_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Behandeln von Nitrotrimethylamidophenol (S. 1034) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 13, 648). — $C_9H_{14}N_2O.2HCl + 4H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. — $C_9H_{14}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen, schwer löslich in Wasser.

2. (v-)m- oder β-Diamidophenol (NH_2 : OH : NH_2 = 6 : 1 : 2). *Bildung.* Aus β-Dinitrophenol mit Zinn und Salzsäure (STUCKENBERG, *A.* 205, 79). — Das freie Diamidophenol ist höchst unbeständig. Die Salze werden an der Sonne roth. Ihre wässrigen Lösungen scheiden rasch braune Flocken ab. Oxydirende Substanzen erzeugen blutrothe Lösungen. Silberlösung wird von den Salzen reducirt. — $C_6H_8N_2O.2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und daraus durch conc. Salzsäure fällbar. Schwer löslich in Alkohol. — $C_6H_8N_2O.H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Triamidophenol $C_6H_9N_3O = OH.C_6H_2(NH_2)_3$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Pikrinsäure mit Jodphosphor und Wasser (LAUTEMANN, *A.* 125, 1) oder mit Zinn und Salzsäure (HEINTZEL, *Z.* 1867, 338; vergl. BEILSTEIN, *A.* 130, 244). — Das freie Triamidophenol ist höchst unbeständig. Versetzt man die Lösung der Salze mit Kali, so tritt sofort Bräunung ein. Die Salze oxydiren sich äusserst leicht: Silberlösung wird von ihnen reducirt. Eine verdünnte Lösung der Salze färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv blau, durch Bildung von Amidodiimidophenol. — Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von salzsaurem Triamidophenol entsteht zunächst Bromdichromazin und dann Perbromaceton C_3Br_6O. — Mengt man 1 Thl. Pikrinsäure mit 4 Thln. Zinn und 15 Thln. roher Salzsäure, so tritt eine sehr heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung und beim Erkalten das Salz $C_6H_2(NH_2)_3.OH.3HCl + SnCl_2$ in Blättchen auskrystallisirt. Es ist ziemlich beständig und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es mit $1^1/_2H_2O$. Bleibt es längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure stehen, so geht es in ein orangerothes Pulver $C_6H_2(NH_2)_3(OH).2HCl.SnCl_2$ über. — Durch Schwefelwasserstoff wird aus dem Zinndoppelsalz das salzsaure Salz $C_6H_2(NH_2)_3(OH).3HCl$ abgeschieden. Es krystallisirt und wird aus der wässrigen Lösung durch conc. HCl niedergeschlagen (H.). — $C_6H_9N_3O.3HJ$. Zerfließliche Krystalle. Kann nicht ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisirt werden. — $(C_6H_9N_3O)_2.3H_2SO_4$. *Darstellung.* Man versetzt die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit verd. H_2SO_4 und Alkohol (H.). — Käsiger Niederschlag, geht in feuchtem Zustande allmählich in rhomboëdrische Krystalle über. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $C_6H_9N_3O.2H_2SO_4$. *Darstellung.* Man fällt die Lösung des Jodürs in absol. Alkohol mit verd. H_2SO_4 (L.). — Lässt man eine mit verd. H_2SO_4 versetzte wässrige Lösung des Jodürs im Exsiccator verdunsten, so krystallisirt das Salz $C_6H_9N_3O.HJ.H_2SO_4 + 2H_2O$ (L.). — $C_6H_9N_3O.HJ.H_3PO_4 + 2H_2O$ (L.). — $(C_6H_9N_3O)_2.H_4FeCy_6$ (H.).

LAUTEMANN betrachtete das Triamidophenol als Triamidobenzol und GAUHE (*Z.* 1868, 0) glaubte LAUTEMANN's Angaben bestätigen zu können. HEINTZEL zeigte aber nachträglich (*B.* 1, 111), dass das Reduktionsprodukt von Pikrinsäure wirklich Triamidophenol ist.

Amidodiimidophenol $C_6H_7N_3O = OH.C_6H_2(NH_2)\langle{}^{NH}_{\dot{N}H}$. *Bildung.* Versetzt man eine conc. wässrige Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit Eisenchloridlösung, so fallen braune, blauglänzende Nadeln $C_6H_7N_3O.HCl$ aus (HEINTZEL, *Z.* 1867, 342). — Heisses Wasser zersetzt die Krystalle. Alkalien bewirken eine tiefere Zerlegung. Mit Zinn und Salzsäure erhält man eine farblose Lösung einer neuen Base.

Amidoimidooxyphenol $C_6H_6N_2O_2 = OH.C_6H_2(NH_2)\langle{}^{NH}_{\dot{O}}$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von salzsaurem Amidodiimidophenol mit verd. HCl färbt sich die Lösung zuletzt gelbroth und scheidet beim Erkalten kleine farblose Nadeln $C_6H_6N_2O_2.HCl$ ab (HEINTZEL). Wendet man verd. H_2SO_4 an, so erhält man Blättchen des Salzes

$(C_6H_6N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. (H. giebt dem Amidoimidooxyphenol die unwahrscheinliche Formel $C_6H_7N_2O_2$).

Bromdichromazin $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf salzsaures Triamidophenol (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1137). $3C_6H_3(NH_2)_3O + 4H_2O + 22Br = C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 6NH_4Br + 5HBr$. — *Darstellung.* Man löst 100 g salzsaures Triamidophenol in 5 l Wasser von 16° und setzt tropfenweise 85—90 ccm Brom hinzu, bis die Flüssigkeit braungelb geworden ist. Man filtrirt und lässt das Filtrat in der Kälte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Chloroform ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Das wässrige Filtrat von den Krystallen giebt an Aether noch etwas Bromdichromazin ab.

Lange, gelbe, rhombische Tafeln oder Prismen mit schwachem, violettem Dichroïsmus. Unlöslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, reichlich in heifsem. Färbt sich beim Erhitzen graugrün, dann braun und zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen. Indifferent. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure. Löst sich leicht in ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit hellbraungelber Farbe; die Lösung zersetzt sich rasch beim Erwärmen unter NH_3-Entwicklung. Chloracetyl ist ohne Wirkung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Oxalsäure. — Die alkoholische Lösung des Bromdichromazins wird durch alkoholische Silber- oder Quecksilberoxydlösung gelb gefällt; die Niederschläge sind äufserst zersetzlich. Der Quecksilberniederschlag $(C_{18}H_7Br_{11}N_3O_7)_2Hg + 6Hg(C_2H_3O_2)_2$ (mit Quecksilberacetat bereitet) ist hellgelb, krystallinisch. Er verpufft beim Erhitzen über 100°; Schwefelsäure macht daraus Essigsäure frei.

Von Bromwasser wird Bromdichromazin langsam in der Kälte angegriffen, rasch beim Erhitzen auf 100°. Es zerfällt hierbei quantitativ in Perbromaceton, NH_3, HBr und CO_2. $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 34Br + 14H_2O = 3C_3Br_6O + 3NH_4Br + 9CO_2 + 24HBr$.

Bromdichroïnsäure $C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Bromdichromazin mit einem Gemisch aus gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Wasser. $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 4H_2O = C_{18}H_7Br_{11}O_{11} + 3NH_3$ (WEIDEL, GRUBER). — Rhombische Tafeln (aus einer Mischung gleicher Theile absoluten Aethers und CS_2 oder Benzol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und CS_2, unlöslich in Chloroform. Zersetzt sich schon unter 100°. Reagirt stark sauer. Dreibasische Säure. Chloracetyl ist ohne Wirkung auf Bromdichroïnsäure. Behandelt man Letztere mit Natriumamalgam, so entsteht ein Syrup, der beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ liefert. — Die Salze der Alkalien färben sich an der Luft rasch braun. — Das Blei- und Silbersalz sind krystallinische Niederschläge, die sich rasch, unter Abscheidung von Brommetall, zerlegen. — $Ca_3(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2$. Mikroskopische Nadeln. Färbt sich an der Luft braungelb. — $Ba_3(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2$. Hellgelb, krystallinisch, sehr hygroskopisch.

Chloramidophenole $C_6H_6ClNO = OH.C_6H_3Cl.NH_2$. 1. p-Chlor-o-Amidophenol (OH : NH_2 : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus p-Chlor-o-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 193). — Das salzsaure Salz $C_6H_6ClNO.HCl$ krystallisirt aus Wasser in Blättchen, die sich leicht in heifsem Wasser lösen.

2. o-Chlor-p-Amidophenol (OH : Cl : NH_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus o-Chlor-p-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (FAUST, *Z.* 1871, 339). — Das salzsaure Salz $C_6H_6ClNO.HCl$ bildet in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Dichloramidophenole $C_6H_5Cl_2NO = OH.C_6H_2Cl_2.NH_2$. 1. m-Dichlor-o-Amidophenol (OH : NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus m-Dichlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 121°) mit Zinn und Salzsäure (F. FISCHER, *A. Spl.* 7, 189). — Schuppen. Zersetzt sich rasch. Das salzsaure Salz scheidet, auf Zusatz von $AgNO_3$, Chlorsilber und einen Silberspiegel ab. — $C_6H_5Cl_2NO.HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch conc. HCl ausgefällt. — $(C_6H_5Cl_2NO)_2.H_2SO_4$.

2. m-Dichlor-p-Amidophenol (OH : NH_2 : Cl : Cl = 1 : 4 : 2 : 6). *Bildung.* Aus Dichlor-p-Nitrophenol (Schmelzp.: 125°) mit Zinn und Salzsäure (SEIFART, *A. Spl.* 7, 202). — Blättchen. Schmelzp.: 165—166°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit (v-)m-Dichlorphenol (Schmelzp.: 65°). — $C_6H_5Cl_2NO.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Sublimirbar. Schmilzt nicht unter 230°. — $(C_6H_5Cl_2NO)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Sehr lange Nadeln. Wenig löslich in heifsem Alkohol, kaum in kaltem Wasser.

3. Dichlor-p-Amidophenol (identisch mit dem vorigen?). *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von p-Nitrosophenol (JÄGER, *B.* 8, 895). $C_6H_4(NO)OH + 2HCl = C_6H_2Cl_2(NH_2).OH + H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 175°. Sublimirbar, aber nicht destillirbar. Löslich in Alkalien und Säuren.

Methyläther $C_7H_7Cl_2NO = CH_3O.C_6H_2Cl_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine auf 0° abgekühlte Lösung von p-Nitrophenol in Holzgeist (JÄGER). — Sehr lange, feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 71,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Säuren, aber nicht in Alkalien.

Aethyläther $C_8H_9Cl_2NO = C_2H_5O.C_6H_2Cl_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 46°. Sdep.: 275°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verbindet sich mit Säuren (*J.*).

Trichloramidophenol $C_6H_4Cl_3NO = OH.C_6HCl_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, mit viel höchst conc. Salzsäure angerührtes, p-Amidophenol (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 437). — Liefert mit Salzsäure und Chlorkalklösung Trichlorchinonchlorimid $C_6HCl_2\langle^{NCl}_{O}$ (s. Chinon).

Ein **Trichloramidophenol** entsteht auch aus Chinonchlorimid $C_6H_4\langle^{NCl}_{O}$ und conc. Salzsäure, in der Kälte (HIRSCH, *B.* 11, 1981; 13, 1907). — Krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Sternen. Zersetzt sich bei 140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, Aether. Geht durch Aethylnitrit in Trichlorphenol (Schmelzp.: 54—55°) über. — $C_6H_4Cl_3NO.HCl$. Blättchen. Geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. Leicht löslich in verd. HCl. — $(C_6H_4Cl_3NO)_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln.

Bromamidophenole $C_6H_6BrNO = OH.C_6H_3Br.NH_2$. 1. p-Brom-o-Amidophenol ($OH:NH_2:Br = 1:2:4$). Der **Methyläther** $CH_3O.C_6H_3Br.NH_2$ entsteht aus p-Brom-o-Nitrophenolmethyläther mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, DAMM, *B.* 11, 1751). — Prismen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 97—98°. — Das salzsaure Salz $C_7H_8BrNO.HCl$ krystallisirt in Nadeln, die sich leicht in heifsem Alkohol lösen.

2. o-Brom-p-Amidophenol. **Methyläther** $C_7H_8BrNO = C_6H_3Br(NH_2).OCH_3$. ($OCH_3:Br:NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus dem Methyläther des o-Brom-p-Nitrophenols mit Zinn- und Salzsäure (STÄDEL, DAMM, *B.* 13, 838). — Flüssig; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_7H_8BrNO.HCl$. Blättchen. — $(C_7H_8BrNO)_2.H_2SO_4$. Blättchen. — $(C_7H_8BrNO)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen.

Dibromamidophenole $C_6H_5Br_2NO = OH.C_6H_2Br_2.NH_2$. 1. o-Amidodibromphenol ($OH:NH_2:Br:Br = 1:2:4:6$). Der **Methyläther** $C_6H_4Br_2NO.CH_3$ entsteht aus Dibrom-o-Nitrophenolmethyläther mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, DAMM, *B.* 11, 1750). — Er bildet ein in der Kälte erstarrendes Oel. — $C_7H_7Br_2NO.HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_7H_7Br_2NO.HNO_3$. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 177°. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°.

2. p-Amidodibromphenol. Der **Methyläther** $C_7H_7Br_2NO = CH_3O.C_6H_2Br_2(NH_2)$ entsteht bei der Reduktion von Dibrom-p-Nitrophenolmethyläther (STÄDEL, DAMM, *B.* 11, 1750). — Feste Masse; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Salze: STÄDEL, DAMM, *B.* 13, 839. — $C_7H_7Br_2NO.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Flache Nadeln.

Amidonitrophenole $C_6H_6N_2O_3 = OH.C_6H_3(NO_2).NH_2$. 1. β oder o-Nitro-o-Amidophenol ($NH_2:OH:NH_2 = 6:1:2$). *Bildung.* Aus β-Dinitrophenol und Schwefelammonium (STUCKENBERG, *A.* 205, 85). — Rothe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. — $(C_6H_6N_2O_3)_2.H_2SO_4$. Feine, farblose Blättchen. In Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol.

2. α oder p-Nitro-o-Amidophenol ($OH:NH_2:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Dinitrophenol mit Schwefelammonium (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 68). — *Darstellung:* STUCKENBERG, *A.* 205, 72. — Krystallisirt mit $1H_2O$ in orangefarbigen Prismen. Schmilzt wasserhaltig bei 80—90°; wasserfrei bei 142—143° (STUCKENBERG). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bildet nur saure Salze (L., G.). — $K.C_6H_5N_2O_3.C_6H_6N_2O_3$. Kleine, tiefrothe Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_6H_5N_2O_3.C_6H_6N_2O_3$. Gelbbrauner Niederschlag. Krystallisirt in Blättchen.

Methyläther (Nitranisidin) $C_7H_8N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)(NH_2)$. *Darstellung.* Aus Dinitranisol $C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3$ und alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, *A.* 74, 301). — Granatrothe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem. Leicht löslich in kochendem Alkohol oder Aether. — $C_7H_8N_2O_3.HCl$. Prismatische Nadeln; leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem. — $(C_7H_8N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangebraune Nadeln. — $C_7H_8N_2O_3.HBr$. — $C_7H_8N_2O_3.HNO_3$. — $(C_7H_8N_2O_3)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Aethyläther $C_8H_{10}N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)(NH_2)$. *Bildung.* Dinitrohydrazophenetol zerfällt bei längerem Erhitzen mit conc. Salzsäure in Dinitroazophenetol und Nitroamidophenetol. $2\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5}{NH.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5} + 2HCl = \genfrac{}{}{0pt}{}{N.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5}{N.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5} + 2C_6H_3(NO_2)(NH_2).OC_2H_5.HCl$ (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 327). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Sehr wenig löslich in Wasser, äufserst leicht in

Alkohol. Leitet man in die Lösung des salzsauren Salzes in absolutem Alkohol salpetrige Säure und erhitzt zum Kochen, so wird p-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$ gebildet. — $C_8H_{10}N_2O_3.HCl$. Gelbe Prismen, schwer löslich in kalter conc. Salzsäure.

Nitrotrimethylamidophenol $C_9H_{12}N_2O_3 = (NO_2)C_6H_3\langle{O \atop N(CH_3)_3}$. *Bildung.* Durch Behandeln von Nitroamidophenol mit Jodmethyl und Kali (ganz wie bei Trimethylamidophenol) (GRIESS, *B.* 13, 647). — Glänzende, gelbe, stark bitter schmeckende Nadeln oder längliche Täfelchen. Schmilzt nicht bei 200°; verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Ziemlich löslich in kochendem Wasser oder Alkohol, wenig in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol. Starke Base, reagirt aber neutral. Wird aus seinen Salzen durch Kalilauge abgeschieden. — $C_9H_{12}N_2O_3.HCl + H_2O$. Säulen oder Prismen. — $(C_9H_{12}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Hellgelbe Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3.HJ + 2H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

3. p-Nitro-o-Amidophenol ($OH:NH_2:NO_2 = 1:2:4$) (?). *Bildung.* Beim Kochen von nitrirtem m-Phenylendiamin mit Kalilauge (BARBAGLIA, *B.* 7, 1259). Identisch mit dem vorhergehenden Nitroamidophenol (?). — Gelbrothe Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 133—134°. Sehr löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich mit Basen.

4. p-Nitro-m-Amidophenol ($OH:NH_2:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Der **Methyläther** $C_6H_3(NO_2)(NH_2).OCH_3$ entsteht aus (a-)o-Dinitrophenolmethyläther (Schmelzp.: 70°) und alkoholischem Ammoniak bei 190° (BANTLIN, *B.* 11, 2106). — Der Methyläther bildet braune Nadeln, die bei 129° schmelzen und unzersetzt in hellgelben Blättchen sublimiren. Durch Aethylnitrit wird er in p-Nitranisol $C_6H_4(NO_2).OCH_3$ übergeführt.

5. Benachbartes m-Nitro-o-Amidophenol ($OH:NH_2:NO_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Der **Methyläther** $CH_3O.C_6H_3(NO_2)(NH_2)$ entsteht aus (v-)o-Dinitrophenolmethyläther (Schmelzp.: 118°) und alkoholischem Ammoniak bei 190° (BANTLIN, *B.* 11, 2106). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 76°. Giebt mit Aethylnitrit m-Nitranisol $CH_3O.C_6H_4(NO_2)$.

Nitro-o-Acetanisid $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man löst o-Acetanisid $CH_3O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ in dem 5fachen Volumen Eisessig und giebt dann das gleiche Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) hinzu (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 242). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Nitrosoäthylamidonitrophenetol $C_{10}H_{13}N_3O_4 = N(C_2H_5)(NO).C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem o-Aethylamidophenetol $NH(C_2H_5).C_6H_4.OC_2H_5.HCl$ in absolutem Alkohol (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 354). — Gelbliche Säulen. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren oder Basen.

Dinitroamidophenole $C_6H_5N_3O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* 1. **Dinitro-o-Acetanisid** $C_9H_9N_3O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. — *Darstellung.* Durch Eintragen von o-Acetanisid $CH_3.OC_6H_4.NH(C_2H_3O)$ in rauchende Salpetersäure (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 243). — Braungelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (Trennung von Nitro-o-Acetanisid).

2. m-Dinitro-o-Amidophenol (Pikraminsäure) ($OH:NH_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von Pikrinsäure mit Eisenvitriol und Baryt (WÖHLER, *P.* 13, 448) oder besser mit Schwefelammonium (GIRARD, *A.* 88, 281; PUGH, *A.* 96, 83); bei der Reduktion von Pikrinsäure mit Essigsäure und Eisen oder mit Zinnchlorür (GIRARD, *J.* 1855, 535). Aus α-Nitroamidophenol durch Nitriren (STUCKENBERG, *A.* 205, 75). — *Darstellung.* Man verdampft eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit überschüssigem Schwefelammonium, zieht den Rückstand mit heifsem Wasser aus und versetzt die Auszüge mit Essigsäure (LEA, *J.* 1861, 637; vrgl. PETERSEN, *Z.* 1868, 377). — Rothe Nadeln; monokline Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 165° (GIRARD), 168—170° (STUCKENBERG). Löst sich ziemlich schwer in Aether, $CHCl_3$, leicht in warmem Wasser, Benzol, Eisessig, conc. HCl; ziemlich löslich in Alkohol, zerfliefst in Anilin. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure entsteht (nach GIRARD) Pikrinsäure, was LEA bestreitet. Ersetzt man die NH_2-Gruppe durch Chlor, so entsteht o-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 110°). Bei der Elimination der NH_2-Gruppe resultirt α-Dinitrophenol.

Salze: GIRARD. — $NH_4.C_6H_4N_3O_5$. Dunkel-orangerothe, rhomboëdrische Tafeln. — K.Ä. Rothe, rhombische Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Ba.\ddot{A}_2$. Wenig löslich in Alkohol und Aether. — $Cu.\ddot{A}_2$. Gelblichgrüner, amorpher Niederschlag. — Ag.Ä. Ziegelrother, amorpher Niederschlag.

Verbindungen mit Säuren: PETERSEN, *Z.* 1868, 378. — $C_6H_5N_3O_5.HCl$. Rothbraune Nadeln. Verliert einen Theil der Salzsäure beim Liegen an der Luft. Verliert alle Säure bei 80°. — $(C_6H_5N_3O_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Methyläther (Dinitroanisidin) $C_7H_7N_3O_5 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)$. *Bildung*

...s Trinitroanisol $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$ und alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, 74, 306). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig ...lich in kaltem Alkohol. Verbindet sich mit Säuren, den Salzen wird aber durch ...asser die Säure entzogen.

Uramidodinitrophenol $C_7H_6N_4O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH(CO.NH_2)$. *Bildung.* ...eim Eintragen von Pikraminsäure in gleich viel geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, *J. pr.* ...] 5, 1). $(OH)C_6H_2(NO_2)_2(NH_2) + CO(NH_2)_2 = NH_3 + OH.C_6H_2(NO_2).NH.(CO.NH_2)$. ...an löst das Produkt in verd. NH_3 und fällt die Lösung mit Salzsäure. — Hellgelbe, ...nge, schmale Blättchen (aus Wasser). Verpufft schwach beim Erhitzen. Ziemlich ...cht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kochenden Wasser. — Die Salze sind ...hwer löslich. — $Ba(C_7H_5N_4O_6)_2$ (bei 135°). Blutrothe Nadeln. — Ag.Ā. Rothgelber, amorpher ...iederschlag.

Amidouramidonitrophenol $C_7H_8N_4O_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(NH_2).NH(CO.NH_2)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Uramidodinitrophenol mit Schwefelammonium (GRIESS). - Rothbraune Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, noch schwerer ...n Aether. Löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Verbindet sich mit Basen und ...ineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure. Die Verbindungen mit Basen zersetzen sich ...icht beim Kochen mit Wasser; jene mit Säuren aber sehr rasch. — $Ba(C_7H_7N_4O_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Stahlblaue Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. — ...$H_8N_4O_4$.HCl. Schmutzigweise, schmale Blättchen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_4Cl und

Amidocarboxamidonitrophenol $C_7H_5N_3O_4 = OH.C_6H_2(NO_2)\langle^{NH}_{NH}\rangle CO$ (?). Gold...elbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol. ...ehr wenig löslich in Aether. — $Ba(C_7H_4N_3O_4)_2 + xH_2O$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln. — ...$H_5N_3O_4$.HCl + H_2O. Blättchen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und alle Säure.

Diamidocarboxamidophenol $C_7H_7N_3O_2 = OH.C_6H_2(NH_2)\langle^{NH}_{NH}\rangle CO$ (?). *Bildung.* ...us Amidocarboxamidonitrophenol mit Zinn und Salzsäure (GRIESS). — Graue Nadeln. ...räunt sich im feuchten Zustande an der Luft. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser ...nd noch weniger in Alkohol oder Aether. Verbindet sich mit Mineralsäuren. Löst sich ...war auch in Kali oder Baryt, wird aber aus diesen Lösungen durch CO_2 ausgefällt. — ...$H_7N_3O_2$.HCl. Blättchen. Färbt sich im feuchten Zustande rasch braun.

Chlornitroamidophenol $C_6H_5ClN_2O_3 = OH.C_6H_2Cl(NO_2)(NH_2)$ (OH:Cl:NO_2:NH_2 = 1:2:4:6). *Bildung.* Aus o-Chlor-m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 110°) mit Schwefel...mmonium (GRIESS, *A.* 109, 291; FAUST, *Z.* 1871, 339; FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 315). - Messinggelbe haarfeine Nadeln (aus Wasser). Hält $1H_2O$, das bei 100° entweicht, ...obei sich die Säure scharlachroth färbt. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht ...n Alkohol und Aether. Schmelzp.: 160°. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in ...Chlor-p-Nitrophenol (Schmelzp.: 110°) über. — $NH_4.C_6H_4ClN_2O_3$. Gelbrothe Krystalle (G.). - $Ba.Ā_2 + 4H_2O$. Feine schwarze Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F.). — $Pb.Ā_2$ (bei 100°). ...othbrauner Niederschlag (G.). — $C_6H_5ClN_2O_3$.HCl. Kurze, gelbliche Nadeln. Leicht löslich ...Wasser. Färbt die Haut intensiv braun (F.). — $(C_6H_5ClN_2O_3)_2.H_2SO_4$. Gelbliche, glänzende ...ätter.

Azoxyphenol $\begin{matrix}OH.C_6H_4.N\\OH.C_6H_4.N\end{matrix}\rangle O$. *Bildung.* Der **Aethyläther** (Azoxyphenetol) ...$H_{18}N_2O_3 = (C_2H_5.O.C_6H_4N)_2O$ entsteht, neben o-Azophenetol, beim Eintragen von ...triumamalgam in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. o-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$ ...7 Thle. Alkohol, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase krystallinisch er...rrt (SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] 18, 200). Man fällt mit Wasser und behandelt den ...iltrirten Niederschlag mit conc. HCl, worin sich nur Azophenetol löst. — Farblose, ...mbische Tafeln. Schmelzp.: 102°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem ...kohol, ziemlich leicht in heißem. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Trinitroazoxyphenetol $C_{16}H_{15}N_5O_9 = \begin{matrix}C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.N\\C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).N\end{matrix}\rangle O$. *Bildung.* Beim ...flösen von p-Azophenetol in rauchender Salpetersäure entstehen, neben etwas Dinitro...netol $C_6H_3(NO_2)_2.OC_2H_5$, zwei isomere Trinitroazoxyphenetole. Durch Auskochen mit ...asser entzieht man dem Reaktionsprodukt das Dinitrophenetol; siedender Alkohol ...mt dann aus dem Rückstande nur α-Trinitroazoxyphenetol auf (ANDREAE, *J. pr.* [2] 334).

α-Trinitroazoxyphenetol. Lange, schwefelgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 168°. ...löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, in Aether, $CHCl_3$, ...nzol, Eisessig.

β-Trinitroazoxyphenetol ist das Hauptprodukt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenetol. — Sehr feine, hellgelbe Nadeln, Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und siedendem Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol, sehr leicht in heifsem Essigäther. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl; wird von kochender Salpetersäure nicht verändert. Rauchende Salzsäure wirkt selbst bei 200° nicht.

Azophenole $C_{12}H_{10}N_2O_2 = \begin{matrix}OH.C_6H_4.N\\OH.C_6H_4.N\end{matrix}$. 1. o-Azophenol. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Nitrophenol in die 4—5fache Menge, mit wenig Wasser geschmolzenen, Aetzkalis (WESELSKY, BENEDIKT, *A.* 196, 344). Man erhitzt, bis die Masse dunkelgrün-metallglänzend wird, löst dann in wenig Wasser, übersättigt mit verd. H_2SO_4 und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Er wird hierauf getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 171°. Unzersetzt sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in 300 Thln. kaltem Alkohol. Leicht löslich in Aether. Löst sich in Kalilauge mit rothgelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar. — $C_{12}H_8N_2O_2.Pb$. Rother Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen).

Aethyläther (o-Azophenetol) $C_{16}H_{18}N_2O_2 = (C_2H_5)_2.C_{12}H_8N_2O_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenoläthyläther und Natriumamalgam (s. o-Azoxyphenetol). — *Darstellung.* Wie die p-Verbindung (HEPP). — Lange, granatrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Siedet unter Zersetzung bei 240°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Aether. Sehr leicht löslich in kalter conc. Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar.

Tetrabromazophenol $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Azophenol mit Brom (WESELSKY, BENEDIKT). — Dunkelgelbe, metallglänzende Nadeln.

2. p-Azophenol $C_{12}H_{10}N_2O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Nitrosophenol (JAEGER, *B.* 8, 1499) oder von p-Nitrophenol (WESELSKY, BENEDIKT, *A.* 196, 340) mit Kali. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von p-Diazophenolnitrat mit Phenolkalium $OH.C_6H_4N_2.NO_3 + C_6H_5.OK = C_{12}H_8N_2(OH)_2 + KNO_3$ (WESELSKY, BENEDIKT). — *Darstellung.* Man schmilzt 1 Thl. p-Nitrophenol mit 5 Thln. Aetzkali und etwas Wasser, bis die Masse braunviolett wird. Dann säuert man mit Schwefelsäure an und löst das gefällte p-Azophenol in Aether. Zur Reinigung wird es — nach dem Verdunsten des Aethers — in ganz verdünnter Kalilauge gelöst, aus der Lösung durch CO_2 gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (WESELSKY, BENEDIKT). — Hellbraune, trikline Krystalle. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei etwa 204° (W., B.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser. — $C_{12}H_8N_2O_2.Ba + 4H_2O$. Gelbe Krystallkörner (W., B.).

Aethyläther (p-Azophenetol) $C_{16}H_{18}N_2O_2 = (C_2H_5)_2.C_{12}H_8N_2O_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des p-Azophenols und C_2H_5J oder aus p-Nitrophenetol und alkoholischem Kali (HEPP) oder mit (5procentigem) Natriumamalgam (SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] 18, 199; ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 320 u. 333). — *Darstellung.* In die Lösung von 1 Thl. Nitrophenetol in 15 Thln. Alkohol (90%) und 3 Thln. Aetzkali trägt man Zinkstaub in kleinen Portionen ein und kocht. Aus dem heifsen Filtrat krystallisirt reines Azophenetol aus (HEPP, *B.* 8, 1652). — Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 157° (H.), 160° (SCH., M.). Siedet nicht unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem, sehr leicht in $CHCl_3$, Aether. Wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen, zerfällt aber mit Salzsäure bei 180° in Chloräthyl und p-Azophenol. Bei 130° entsteht mit Salzsäure p-Amidochlorphenol (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 313). Liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure (s-)m-Dinitrophenoläthyläther und 2 isomere Trinitroazoxyphenetole.

Tetrabrom-p-Azophenol $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von p-Azophenol mit Brom (WESELSKY, BENEDIKT). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). Nicht unzersetzt löslich in Kalilauge.

Dinitro-o-Azophenetol $C_{16}H_{16}N_4O_6 = \begin{matrix}C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).N\\C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).N\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Azophenetol in kalte rauchende Salpetersäure entstehen 2 isomere Dinitroderivate von ungleicher Löslichkeit in Alkohol. Das Hauptprodukt ist die in kochendem Alkohol unlösliche p-Modifikation (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 320).

α-Dinitroazophenetol. Hellrothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 190°.

p-Dinitroazophenetol. Bräunlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 284—285°. Wird beim Erhitzen mit Alkalien, Salzsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in 150 Thln. kochendem Chloroform und in 180 Thln. kochendem Benzol.

o-Hydrazophenetol $C_{16}H_{20}N_2O_2 = \frac{C_2H_5O.C_6H_4.NH}{C_2H_5O.C_6H_4.NH}$. *Bildung.* Aus o-Azophenetol mit alkoholischem Schwefelammonium (SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] 18, 202). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 89°. Geht beim Destilliren in o-Azophenetol über. Hält sich im trocknen Zustande. Die Lösungen oxydiren sich bald an der Luft. Leitet man durch eine heifse Lösung längere Zeit Luft, so wird alles Hydrazophenetol zu Azophenetol oxydirt. Beim Uebergiefsen mit conc. Salzsäure geht Hydrazophenetol in salzsaures

o-Diamidodiphenetol $\frac{C_6H_3(NH_2).OC_2H_5}{C_6H_3(NH_2).OC_2H_5}$ über [s. Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$].

Dinitrohydrazophenetol $C_{16}H_{18}N_4O_6$. *Bildung* und *Darstellung.* Man suspendirt p-Dinitroazophenetol in gesättigtem, alkoholischem Ammoniak und leitet, unter Erwärmen, H_2S ein (ANDREAE). — Schwefelgelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 201—202°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und CS_2 (Trennung vom beigemengten Schwefel), ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol; leicht in Benzol, $CHCl_3$, Aether. Spaltet sich beim Erwärmen mit conc. Salzsäure langsam in Dinitroazophenetol und Nitroamidophenetol.

Diazophenole $OH.C_6H_4N_2.OH$. Beim Behandeln von Amidophenolen, in alkoholischer oder ätherischer Lösung, mit salpetriger Säure entstehen Diazophenole. Die p-Verbindung wird sogar beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Phenollösung erhalten. Man kennt bis jetzt nur Salze der Diazophenole, aber nicht die freien Diazophenole. — Das Verhalten der Diazophenole ist jenem der Diazoderivate des Anilins analog. HJ zerlegt sie schon in der Kälte unter Entbindung von Stickstoff und Bildung von Jodphenol. Beim Kochen mit Alkohol wird das entsprechende Phenol regenerirt. $C_6H_2(NO_2)_2\langle{}^{N}_{O}\rangle N + C_2H_5.OH = C_6H_3(NO_2)_2(OH) + N_2 + C_2H_4O$. — Erhitzt man Diazophenolchlorid mit Mercaptan auf 170°, so wird ebenfalls Phenol regenerirt. $C_6H_4(OH).N_2Cl + 2C_2H_5.SH = C_6H_5(OH) + N_2 + HCl + (C_2H_5)_2S_2$ (SCHMITT, MITTENZWEY, *J. pr.* [2] 18, 194). — Wirkt salpetrige Säure auf die alkoholische Lösung eines substituirten Amidophenols, so entstehen stets Anhydride der freien, substituirten Diazophenole. $OH.C_6H_3(NO_2).NH_2+HNO_2 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{N}_{O}\rangle N + 2H_2O$. Da eine solche Anhydridbildung bei einem Aether eines Amidophenols nicht möglich ist, so verhalten sich die Letzteren gegen salpetrige Säure wie etwa das Anilin, d. h. es entstehen Salze der Diazophenoläther. $CH_3O.C_6H_3(NO_2)(NH_2).HNO_3 + HNO_2 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).N_2.NO_3 + 2H_2O$.

Diazoamidoderivate der freien Phenole sind nicht bekannt; es lassen sich solche nur aus den Aethern der Amidophenole darstellen

1. o-Diazophenol $OH.C_6H_4N_2.OH$. *Bildung.* Man übergiefst salzsaures o-Amidophenol mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist. Man kühlt mit Eiswasser und fällt durch Aether salzsaures Diazophenol $OH.C_6H_4N_2.Cl$ (SCHMITT, *B.* 1, 67). — Rhomboëder, in Alkohol viel leichter löslich als das p-Derivat. Enthält Krystallwasser. Beim Kochen mit HJ entsteht Jodphenol. Beim Glühen des Platindoppelsalzes $(OH.C_6H_4N_2Cl)_2.PtCl_4$ erhält man o-Chlorphenol.

2. p-Diazophenol. *Bildung.* Diazophenolchlorid entsteht aus salzsaurem p-Amidophenol und Aethylnitrit (SCHMITT). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte ätherische Lösung von Phenol (1 Thl. C_6H_6O und 5 Thle. Aether) (WESELSKY, *B.* 8, 98), oder von p-Nitrosophenol (JÄGER, *B.* 8, 894) fällt Diazophenolnitrat nieder. — Beim Kochen von Diazophenolchlorid mit conc. HCl oder einer wässrigen Lösung des Sulfates mit 10—15% conc. H_2SO_4 wird Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ gebildet (WESELSKY, SCHULER, *B.* 9, 1160). p-Diazophenolchlorid giebt mit Jodwasserstoffsäure p-Jodphenol. Beim Erhitzen von salzsaurem p-Diazophenol mit Mercaptan, im Rohr, entsteht Aethylsulfid: $C_6H_4(OH)N_2Cl + 2C_2H_5.SH = C_6H_5(OH) + N_2 + (C_2H_5)_2S_2 + HCl$ (SCHMITT, MITTENZWEY, *J. pr.* [2] 18, 194). — $C_6H_4(OH)N_2.Cl$. Lange Nadeln, in Alkohol schwer löslich (S.). — $(C_6H_5ON_2.Cl)_2.PtCl_4$. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 2,45 Thle. Salz (*B.* 9, 1160). — $OH.C_6H_4N_2.NO_3$. Nadeln, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr explosiv (W.), — $OH.C_6H_4N_2.HSO_4$. *Darstellung.* Aus dem Nitrat durch Zusatz von verd. H_2SO_4, Alkohol und dann Aether. — Krystalle; nicht explosiv (W.).

Methyläther (p-Diazoanisol) $C_7H_8N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.N_2.OH$. *Bildung.* Die Salze des Diazoanisols entstehen beim Einleiten salpetriger Säure in die mit Wasser angerührten Salze des p-Anisidins $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ (SALKOWSKI, *B.* 7, 1009). Sie sind sehr beständig und lassen sich aus warmem Wasser umkrystallisiren. Erhitzt man sie mit Wasser im Rohr auf 140°, so wird Hydrochinon gebildet. — $CH_3O.C_6H_4N_2.NO_3$. — $CH_3O.C_6H_4N_2.HSO_4$.

Aethylätherchlorid $C_8H_9N_2OCl = C_2H_5O.C_6H_4.N_2.Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln einer Lösung von salzsaurem p-Amidophenoläthyläther in absolutem Alkohol mit N_2O_3 (HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 461). — Gelbliche, zerfließliche Nadeln. — $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.HSO_4$. Feine, lange Nadeln. Aeußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Kochen mit Wasser Hydrochinonäthyläther.

Diazodichlorphenol $C_6H_2Cl_2\langle{}^{N}_{O}\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dichlor-o-Amidophenol mit salpetriger Säure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 52). — Gelbbraunes, flockiges Pulver. Lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren.

Diazonitrophenol $C_6H_3(NO_2)\langle{}^{N}_{O}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von p-Nitro-o-Amidophenol (GRIESS, *A.* 113, 212). — Bräunlichgelbe, körnige Masse. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, kaum löslich in Aether. Leicht löslich in kalter Salz- oder Schwefelsäure. Explodirt äußerst heftig bei 100°.

Methyläther (Diazonitroanisol) $C_7H_7N_3O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)N_2.OH$. *Bildung.* Das salpetersaure Salz entsteht beim Behandeln von salpetersaurem Nitroanisidin $CH_3O.C_6H_3(NO_2)(NH_2).HNO_3$ mit salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 459). Es krystallisirt in Blättchen. — $[CH_3O.C_6H_3(NO_2)N_2Cl]_2.PtCl_4$. Feine Nadeln. — $CH_3O.C_6H_3(NO_2)N_2Br_3$. Gelbe Blättchen.

Diazonitroanisolimid $CH_3O.C_6H_3(NO_2)N_3$. Gelbe Nadeln (GRIESS).

Diazodinitrophenol $C_6H_2N_4O_5 = C_6H_2(NO_2)_2\langle{}^{N}_{O}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Amidodinitrophenol (GRIESS, *A.* 113, 205). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Explodirt heftig beim Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol, wenig in Aether. Sehr beständig gegen starke Säuren. Geht beim Erwärmen mit Alkohol und Potasche in Dinitrophenol über.

Diazochlornitrophenol $C_6H_2ClN_3O_3 = C_6H_2Cl(NO_2)\langle{}^{N}_{O}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Chlornitroamidophenol (GRIESS, *A.* 113, 215). — Große braunrothe Säulen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser. Löst sich unzersetzt in conc. Säuren. Verpufft lebhaft oberhalb 100°.

Diazoamidonitroanisol $C_{14}H_{13}N_5O_6 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).N:N.NH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte alkoholische Lösung von Nitroanisidin (GRIESS, *A.* 121, 278). — Mikroskopische, gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Aether.

Oxyazobenzol (Phenolazobenzol) $C_{12}H_{10}N_2O = OH.C_6H_4.N:N.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenolbidiazobenzol $C_{18}H_{14}N_4O$, wenn eine wässrige Lösung von Diazobenzolnitrat einige Zeit mit $BaCO_3$ in Berührung bleibt (GRIESS, *A.* 137, 84). $2C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = C_{12}H_{10}N_2O + N_2 + 2HNO_3$. Beim Schmelzen von azobenzolsulfonsaurem Kalium mit 2 Thln. Aetzkali (GRIESS, *A.* 154, 211). Beim Vermischen der Lösungen von Diazobenzolnitrat mit Kaliumphenylat (KEKULÉ, HIDEGH, *B.* 3, 234). $C_6H_5N_2.NO_3 + C_6H_5.OK = KNO_3 + C_6H_5N_2.OC_6H_5 [= C_6H_5N_2.C_6H_4(OH)]$. (Es tritt sofort eine Umlagerung des zunächst gebildeten Körpers $C_6H_5N_2.OC_6H_5$ ein.) Entsteht, neben Azophenin, beim Erwärmen von p-Nitrosophenol mit Anilinacetat auf 100° (KIMICH, *B.* 8, 1027). $C_6H_4(NO)(OH) + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_{10}N_2O + H_2O$. Beim Erwärmen von Azoxybenzol mit Vitriolöl (WALLACH, BELLI, *B.* 13, 525). — *Darstellung.* Zur Lösung von 30 g KNO_2 in 4 Liter Wasser setzt man 20 g Anilinnitrat und 20 g Phenol, gelöst in 2 Litern Wasser. Man filtrirt nach 24 Stunden und erwärmt den gewaschenen Niederschlag mit verd. Ammoniak (MAZZARA, *J.* 1879, 465).

Orangefarbene, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (KIMICH); 152—154° (WALLACH, BELLI). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; sehr wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Verpuffung. Verbindet sich mit Basen, zerlegt aber nicht kohlensaure Salze. Löst sich in NH_3, Potasche u. s. w. Wird von Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt TCHIRWINSKY, *B.* 6, 560). Mit PCl_5 entsteht ein Chlorid $C_{12}H_{10}N_2OCl_2$ (?) (s. Oxyazoxybenzol). — $Ag.C_{12}H_9N_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Verpufft bei 100° (GRIESS). — Das Bleisalz ist ein gelber, amorpher Niederschlag, welcher durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Oxyazobenzol mit Bleiessig entsteht.

Beim Erwärmen von Oxyazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht eine Base **Oxhydrazobenzol** $C_{12}H_{12}N_2O = OH.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$ (?), die aus Wasser

schmalen Blättchen krystallisirt, in heifsem Wasser ziemlich löslich ist und sich in achtem Zustande an der Luft rasch blau färbt (GRIESS, *A.* 154, 212).

p-Azophenol-m-Benzolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_4 = OH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3H$(OH: N:N:$SO_3H$ = 4:1:1[1]:3[1]). *Bildung.* Durch Vermischen von m-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4N_2SO_3$ mit einer alkoholischen Phenollösung (GRIESS, *B.* 11, 2193). — Fünfseitige, lange, schmale, violettschimmernde Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (in der Wärme nicht viel mehr wie in der Kälte), unlöslich in Aether. Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in p-Amidophenol und m-Anilinsulfonsäure. — $K.C_{12}H_9N_2SO_4$. Lange Nadeln.

p-Azophenol-p-Benzolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_4 = OH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3H$(OH: N:N:$SO_3H$ = 4:1:1[1]:4[1]). *Bildung.* Beim Erwärmen von Oxyazobenzol $OH.C_6H_4.N_2.C_6H_5$ mit rauchender Schwefelsäure (TSCHIRWINSKY, *Ж.* 5, 217). Beim Eintragen von (1 Mol.) p-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4N_2SO_3$ in eine Lösung von (1 Mol.) Phenol in der 10fachen Menge 10procentiger Kalilauge. Nach einigem Stehen erwärmt man und übersättigt dann mit Essigsäure, wodurch das Monokaliumsalz gefällt wird (GRIESS, *B.* 11, 2192). — Gelbrothe Prismen mit stark violettem Flächenschimmer. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem und in Alkohol; fast unlöslich in Aether und Salzsäure. Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in p-Amidophenol und p-Anilinsulfonsäure. — $K.C_{12}H_9N_2SO_4$. Gelbe Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem (GR.). — $Mg(C_{12}H_9N_2SO_4)_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Blättchen (T.). — $Ba(C_{12}H_9N_2SO_4)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Blättchen (T.); krystallisirt mit $5H_2O$ in rothgelben Täfelchen. Schwer löslich in kochendem Wasser (G.); — $BaC_{12}H_8N_2SO_4$. Orangefarbener Niederschlag, sehr schwer löslich in kochendem Wasser (G.). — $Ca(C_{12}H_9N_2SO_4)_2 + 6H_2O$. Gleicht dem Magnesiumsalz; in Wasser ziemlich löslich (T.).

o-Nitro-p-Azophenol-p-Benzolsulfonsäure $C_{12}H_9N_3SO_6 = OH.C_6H_3(NO_2).N:N.C_6H_4(SO_3H)$ (OH : NO_2 : N : N : SO_3H = 4 : 3 : 1 : 1[1] : 4[1]). *Bildung.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und o-Nitrophenol (GRIESS). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Die trockne Säure verpufft stark beim Erhitzen.

Trinitrophenolazobenzol $C_{12}H_7N_5O_7 = OH.C_6H(NO_2)_3.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Pikrinsäurelösung mit Diazobenzolnitrat (STEBBINS, *B.* 13, 43). — Lange, braune, prismatische Nadeln. Sehr explosiv. Zersetzt sich bei 70°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Alkohol.

Oxyazoxybenzol (?). $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5N \overset{O}{—} N.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Erwärmt man Oxyazobenzol mit PCl_5 auf 100°, so entsteht ein rothbraunes, krystallinisch erstarrendes Oel ($C_{12}H_{10}N_2O.Cl_2$?), das man mit Wasser behandelt (KEKULÉ, HIDEGH, *Z.* 3, 235). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol.

Phenolbidiazobenzol $C_{18}H_{14}N_4O = OH.C_6H_3\langle{}^{N:N.C_6H_5}_{N:N.C_6H_5}$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxyazobenzol, beim Behandeln von Diazobenzolnitrat mit $BaCO_3$, in der Kälte (GRIESS, *A.* 137, 86). $3C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = C_{18}H_{14}N_4O + N_2 + 3HNO_3$. Man trennt es vom Oxyazobenzol durch kaltem Alkohol, worin sich nur Oxyazobenzol löst. — Aus Diazobenzolnitrat und einer Lösung von Oxyazobenzol in Kalilauge (GRIESS, *B.* 9, 628). $C_{12}H_9KN_2O + C_6H_5.N_2.NO_3 = C_{18}H_{14}N_4O + KNO_3$. — Gelb- oder rothbraune, metallischglänzende Nadeln oder Blättchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 131°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. Leicht löslich in verd. Kalilauge, aber sehr schwer in NH_3 und gar nicht löslich in kohlensauren Alkalien.

Azophenin $C_{36}H_{29}N_5O$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxyazobenzol und einem dritten Körper, beim Erwärmen von 1 Thl. p-Nitrosophenol mit 3 Thln. Anilinacetat auf 100° (KIMICH, *B.* 8, 1028). $2C_6H_4(NO)(OH) + 4C_6H_5.NH_2 = C_{36}H_{29}N_5O + NH_3 + 3H_2O$. Man löst das Produkt in Wasser und behandelt den Niederschlag mit verd. NH_3, wodurch das Oxyazobenzol in Lösung geht. Den unlöslichen Rückstand wäscht man mit kaltem, dann mit heifsem Alkohol (wodurch der dritte Körper entfernt wird), hierauf mit wenig Benzol und krystallisirt endlich aus Toluol oder Xylol um. — Rothe Blättchen. Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Alkalien. Löslich in Chloroform. Löst sich in kalter conc. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Wird von Zinn und Salzsäure in eine Base übergeführt.

Phenolazotoluol $C_{13}H_{12}N_2O = OH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Azo-p-Toluolphenin und einem dritten Körper, beim Erwärmen von p-Nitrosophenol mit p-Toluidinacetat (KIMICH, *B.* 8, 1030). Nur das erstere Einwirkungsprodukt ist in verd. NH_3 löslich. — Orangerothe, monokline Prismen, mit blauem Oberflächenglanz. Schmelzp.: 151°. Etwas löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und

Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von orangeglänzenden Nadeln.

Azo-p-Toluolphenin $C_{40}H_{37}N_5O$. *Bildung.* Aus Nitrosophenol und p-Toluidinacetat (s. Phenolazotoluol). — Rothe Blättchen. Schmelzp.: 249—250°.

Phenoldiazobenzoldiazotoluol $C_{19}H_{16}N_4O = OH.C_6H_3\langle{N_2.C_6H_5 \atop N_2.C_6H_4(CH_3)}$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolnitrat und einer Lösung von Phenoldiazobenzol in Kali (GRIESS, *B.* 9, 628). — Kleine, braungelbe Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

Dinitroamidophenolazoxylol $C_{14}H_{13}N_5O_5 = OH.C_6H(NO_2)_2(NH_2).N_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht durch Vermischen von Diazoxylolchlorid mit einer alkalischen Lösung von Dinitroamidophenol (STEBBINS, *Am. Chem.* 2, 242). — Die freie Säure bildet ein braunrothes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Phenolfarbstoff $C_{18}H_{15}NO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenol mit salpetrigsäurehaltiger conc. Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* 7, 247). Beim Versetzen einer Lösung von p-Nitrosophenol in Phenol mit conc. H_2SO_4 (BAEYER, CARO, *B.* 7, 966). $3C_6H_6O + HNO_2 = C_{18}H_{15}NO_3 + 2H_2O$. — Braunes Pulver, leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit königsblauer Farbe (LIEBERMANN, *B.* 7, 1099).

2. Kresole $C_7H_8O = OH.C_6H_4.CH_3$. Die drei isomeren Kresole finden sich im Steinkohlentheer und werden als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenol gewonnen (SCHOTTEN, TIEMANN, *B.* 11, 783; vrgl. FAIRLIE, *A.* 92, 319). Sie sind ebenfalls im Fichtenholztheer (DUCLOS, *A.* 109, 136) und im Buchenholztheer (MARASSE, *A.* 152, 64) nachgewiesen worden. Bei ihren einander ziemlich nahe liegenden Siedepunkten ist eine Trennung derselben durch Fraktionniren nicht ausführbar. Das rohe Steinkohlenkresol eignet sich daher nur zur Darstellung vereinzelter Kresolderivate. Es ist flüssig, während o- und p-Kressol krystallisiren. — Trennung des Phenols von den Kresolen: s. S. 1003.

Um die einzelnen Kresole rein zu erhalten, zerlegt man die isomeren Toluidine mit salpetriger Säure oder man erhitzt die Toluolsulfonsäuren mit Aetzkali. Am besten ist es, von den Toluidinen auszugehen. Man löst 15 Thle. Toluidin in 500 Thln. Wasser und 15 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,8), giebt die theoretische Menge (etwa 12 Thle.) Kaliumnitrit in wässriger Lösung hinzu und erhitzt allmählich durch Einleiten von Wasserdampf. Das Kresol wird im Dampfstrome abdestillirt, das Destillat in Natronlauge gelöst, die filtrirte Lösung mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man reinigt endlich das Kresol durch Destillation im Kohlensäurestrome (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 768; IHLE, *J. pr.* (2) 14, 451).

1. **o-Kresol.** *Vorkommen.* An Schwefelsäure gebunden im Pferdeharn (BAUMANN). — *Bildung.* Beim Schmelzen von o-Toluolsulfonsäure mit Kali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 620). Beim Erhitzen von p-Oxy-m-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ (s. d.) mit Salzsäure oder von m-Oxy-p-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ (s. d.) mit Kalk. Beim Behandeln von Carvakrol $C_{10}H_{14}O$ mit P_2O_5 (KEKULÉ, *B.* 7, 1006). Bei der Fäulniss von Pferdeleber(?) neben grösseren Mengen von p-Kresol (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 149, 252). — *Darstellung.* Aus o-Toluidin und salpetriger Säure. — Krystalle. Schmelzp.: 30° (TIEMANN, SCHOTTEN; IHLE); 31—31,5° (KEKULÉ). Siedep.: 188°. Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Salicylsäure (BARTH, *A.* 154, 360). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entstehen Di- und Trichlortoluchinon (SOUTHWORTH, *A.* 168, 273). — o-Kresol, einem Hunde eingegeben, geht größtentheils als Kresolschwefelsäure und daneben zum Theil als Hydrotoluchinonschwefelsäure in den Harn über (BAUMANN, *H.* 3, 25; PREUSSE, *H.* 5, 59).

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5O.C_7H_7$. Flüssig. Siedep.: 180—181°; spec. Gew. = 0,97123 bei 5° (STAEDEL, *B.* 14, 898). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) bei 0°: Dinitro-o-Kresol (Schmelzp.: 82°), Nitrokresoläthyläther $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CH_3$ (Schmelzp.: 71°) und Dinitrokresoläthyläther.

Aethylenäther $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_7H_7)_2$. Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 79°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (STAEDEL, *B.* 14, 898).

Aethylkohlensäureester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus o-Kresol, KHO und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 699). — Flüssig. Siedep.: 235—237°.

Dichlorkresol $C_7H_6Cl_2O = OH.C_6H_4.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd $OH.C_6H_4.CHO$ mit (1 Mol.) PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 135). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 82°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, ungemein leicht in CS_2 und Aether.

Bromkresol $C_7H_7BrO = OH.C_6H_3Br.CH_3$. *Bildung.* Aus gebromtem o-Toluidin $CH_3.C_6H_3Br(NH_2)$ und salpetriger Säure (WROBLEVSKY, *A.* 168, 165). — Goldglänzende

Nadeln. Schmelzp.: 88,5°. Fast unlöslich in Wasser, doch wird die wässrige Lösung durch Eisenchlorid hellgrün gefärbt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $K.C_7H_6BrO + H_2O$. Rothe Schuppen.

Nitrokresol $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. 1. (v-)m-Nitrokresol ($CH_3 : OH : NO_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m-Nitrokresol, beim Eintropfen einer Lösung von 2 Thln. o-Kresol in 2 Thln. Eisessig in ein kaltgehaltenes Gemisch von 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 6 Thln. Eisessig (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 568). Man fällt mit Wasser, destillirt das gefällte Oel mit Wasser und trennt durch Abkühlen das feste (v-)m-Nitrokresol vom flüssigen (a-)m-Nitrokresol. — Lange, gelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 69,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Kaliumsalz bildet granatrothe, rhombische Tafeln.

Methyläther $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_7H_7NO_2$. *Darstellung.* Aus 1 Thl. des Kaliumsalzes und 2 Thln. CH_3J ohne Zusatz von Holzgeist. — Flüssig.

2. (a-)m-Nitrokresol ($CH_3 : OH : NO_2 = 1:2:5$). *Bildung und Darstellung.* Siehe (v-)m-Nitrokresol (HOFMANN, MILLER). — Flüssig. Siedep.: 226—230°.

Dinitrokresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3.(CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Aus (a-)m-Nitro-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:2:5$) durch Behandeln mit HNO_2 und dann mit HNO_3 (NÖLTING, SALIS, *B.* 14, 987). — *Darstellung.* Durch Erwärmen von (a-)o-Kresol-m-Sulfonsäure mit verd. Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,36 und 2—3 Vol. Wasser) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1946). — Lange, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85,8°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Färbt stark gelb.

$K.\bar{A} + 1H_2O(?)$. Kleine gelbe, tafelartige Nadeln. Findet sich im käuflichen Saffransurrogat (PICCARD, *B.* 8, 685). Dieses besteht aus den Kaliumsalzen von Dinitro-p-Kresol und Dinitro-o-Kresol. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man zunächst dunkelrothe Nadeln des Kaliumsalzes von Dinitro-p-Kresol. Später folgen gelbe Nadeln des anderen Salzes. Zur Trennung fällt man eine heiße, verdünnte Lösung des Gemenges mit $BaCl_2$. Dadurch fällt das Baryumsalz von Dinitro-p-Kresol aus. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemisch beider Salze, gelöst bleibt fast nur Dinitro-o-Kresol. Man führt es in das Kaliumsalz über und krystallisirt dieses um. — Das Baryumsalz ist goldgelb und viel löslicher als das Baryumsalz des Dinitro-p-Kresols (P.); es bildet orangerothe Prismen (N., W.). — Das Silbersalz ist orangegelb.

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Durch Nitriren von o-Kresoläthyläther (STAEDEL, *B.* 14, 899). — Schmelzp.: 51°.

Amidokresol $C_7H_9NO = OH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. 1. (v-)m-Amidokresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Durch Reduktion von (v-)m-Nitrokresol (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 570). — Giebt beim Erhitzen mit Ameisensäure eine Anhydrobase.

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3.C_7H_8NO$. Flüssig. Siedep.: 223°.

2. (a)m-Amidokresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1:2:5$).

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3.C_7H_8NO$. *Darstellung.* Aus (a-)m-Nitrokresolmethyläther mit Sn und HCl (HOFMANN, MILLER). — Krystalle. Schmelzp.: 52—53°.

2. **m-Kresol.** *Bildung.* Thymol zerfällt beim Erwärmen mit P_2O_5 in Propylen und Phosphorsäureester des m-Kresols (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621). $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).OH = C_3H_6 + C_6H_4(CH_3).OH$. Beim Destilliren von m-oxyuvitinsaurem Baryum mit Baryt oder Kalk (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 886). $C_9H_8O_5 = 2CO_2 + C_7H_8O$. — *Darstellung.* Man erwärmt 10—12 Stunden lang 100 g Thymol mit 50 g P_2O_5 (SOUTHWORTH, *A.* 168, 268), trägt dann die syrupdicke Masse in 115—120 g geschmolzenen Alkalis ein. Man erhält das Ganze 5—10 Minuten lang im Schmelzen, löst dann in Wasser und entfernt die Ester durch Ausschütteln mit Aether. Dann wird die Lösung angesäuert und das freie Kresol in Aether aufgenommen (ENGELHARDT, LATSCHINOW; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 769).

Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 201° (O., P.). Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett bis blau gefärbt. Giebt beim Schmelzen mit Kali m-Oxybenzoësäure (BARTH, *A.* 154, 361). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2$ (SOUTHWORTH).

Methyläther $CH_3O.C_7H_7$. Siedep.: 175—176°. Wird von $KMnO_4$ zu Methoxylbenzoësäure oxydirt (OPPENHEIM, PFAFF).

Aethyläther $C_2H_5O.C_7H_7$. Siedep.: 191—192° (OPPENHEIM, PFAFF).

Aethylkohlensäureester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus m-Kresol, KOH und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 700). — Flüssig. Siedep.: 245—247°.

p-Chlor-m-Kresolmethyläther $C_8H_9ClO = CH_3O.C_6H_3Cl.CH_3(CH_3 : OCH_3 : Cl = 1:3:4)$. *Bildung.* Aus Kreosol $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$ und PCl_5 (BIECHELE, *A.* 151, 115). — Flüssig. Siedep.: 185°. Spec. Gew. = 1,028. Giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von AgCl. Mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung.

Trichlorkresol $C_7H_5Cl_3O = OH.C_6HCl_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von

rohem Pentachlorthymol $C_{10}H_9Cl_5O$, neben Propylen und einem bei 365° siedenden Oele (LALLEMAND, *J.* 1856, 620). — Krystalle. Schmelzp.: 96°. Siedep.: 270°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien.

Tetrachlorkresol $C_7H_4Cl_4O_2 = OH.C_6Cl_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von reinem Pentachlorthymol (LALLEMAND). Nadeln. Schmelzp.: 150°.

Nitrosokresol $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_3(NO).CH_3(CH_3 : OH : NO = 1 : 3 : [4 (6?)]$. *Bildung.* Nitrosodimethyl-m-Toluidin zerfällt beim Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) in Dimethylamin und Nitrosokresol (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1799). — Kleine Nadeln (aus Wasser oder Benzol), dicke Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 145—150°. Etwas löslich in heifsem Wasser; leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Aether. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Geht beim Behandeln mit Eisessig und etwas Salpetersäure in bei 106° schmelzende Nadeln (Trinitrokresol?) über.

Acetat $C_9H_9NO_3 = C_7H_6(C_2H_3O)NO_2$. *Bildung.* Aus Nitrosokresol und Essigsäureanhydrid (W., R.). — Prismen. Schmelzp.: 92°.

Trinitro-m-Kresol $C_7H_5N_3O_7 = OH.C_6H(NO_2)_3.CH_3(CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 2 : 4 : 6)$. *Bildung.* Beim Nitriren von rohem Kresol (DUCLOS, *A.* 109, 141) oder von m-Kresol (NÖLTING, SALIS, *B.* 14, 987). Beim Erhitzen von Nitrococcussäure mit Wasser auf 180° (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 101). $C_8H_5(NO_2)_3O_3 = C_7H_5(NO_2)_3O + CO_2$. Beim Behandeln von m-Oxyuvitinsäure mit Salpeterschwefelsäure (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* 9, 1094). — *Darstellung.* Man löst Kresol in 3 Thln. conc. H_2SO_4, lässt einige Tage in der Wärme stehen, bis die Lösung beim Verdünnen mit Wasser, nicht mehr freies Kresol abscheidet. Dann giebt man Wasser zur Lösung, wenig rohe Salpetersäure und erhitzt. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber, so giebt man mehr Salpetersäure hinzu und verdampft. Den Rückstand kocht man mit wenig Wasser aus, um Oxalsäure und Pikrinsäure zu entfernen, und krystallisirt endlich wiederholt aus Alkohol um (BEILSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 165).

Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105—106° (L., D.). Löst sich in 449 Thln. Wasser bei 20° und in 123 Thln. kochendem Wasser (DUCLOS). Leicht löslich in Alkohol. — Salze: DUCLOS. — $NH_4.C_7H_4N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — K.Ā. Gelbe Nadeln (L., D.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_4N_3O_7)Pb(OH)$. Gelbe, mikroskopische Nadeln.

Dinitroamidokresol $C_7H_7N_3O_5 = OH.C_6H(NO_2)_2(NH_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Trinitrokresol und alkoholischem Schwefelammonium (KELLNER, BEILSTEIN, *A.* 128, 166). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 151° (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 104); 156° (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* 9, 1094); zersetzt sich nur wenige Grade höher. Wenig löslich in siedendem Wasser, so gut wie unlöslich in kaltem. Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. — Die Salze sind meist wenig löslich. Charakteristisch ist das Magnesiumsalz. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in zolllangen Spiefsen.

Dinitrodiazoamidodinitrokresol $C_{14}H_{11}N_7O_{14} = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH).N_2.NH.C_6H(NO_2)_2(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Dinitroamidokresol und Aethylnitrit (OPPENHEIM, EMMERLING). — Goldgelbe Blättchen. Explodirt heftig gegen 160°.

Kresylpurpursäure $C_9H_7N_5O_6$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz beim Versetzen einer Lösung von käuflichem trinitrokresolsaurem Ammoniak mit Cyankaliumlösung, in der Wärme. Gleichzeitig entsteht ein dunkelvioletter bis schwarzblauer, in Wasser viel schwerer löslicher Körper (SOMMARUGA, *Z.* 1870, 657). — Die freie Kresylpurpursäure lässt sich nicht isoliren. — $NH_4.C_9H_6N_5O_6$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und NH_4Cl. — Undeutliche, dunkelbraune Krystalle. — $K.C_9H_6N_5O_6$ (bei 100°). Purpurrothe Krystalle. — Ca.Ā₂. Kleine, dunkle Krystalle. — Ba.Ā₂ (bei 100°). Hell rothbrauner Niederschlag.

3. **p-Kresol.** *Vorkommen.* Als Kresolschwefelsäure im Pferdeharn (BAUMANN, *B.* 9, 1389); im Kuhharn (=Taurylsäure, STÄDELER, *A.* 77, 18). Im Menschenharn bei gewissen Krankheiten (Scarlatina, Erysipelas...) (BRIEGER, *H.* 4, 204). — ***Bildung.*** Bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium $Ca(C_{17}H_{21}O_3)_2$ (OUDEMANS, *A.* 170, 259). Beim Glühen von p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$ mit Kalk (SALKOWSKI, *B.* 12, 1440). Aus p-Toluidin und salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 458; KÖRNER, *Z.* 1868, 326). Aus Toluolsulfonsäure und Kali (WURTZ, *A.* 144, 139 und 156, 258; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 618). — Bei der Fäulniss von Pferdelebern mit Flussschlamm (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 149). Bei der Fäulniss von Tyrosin (WEYL, *H.* 3, 312), der Hydroparacumarsäure und p-Oxyphenylessigsäure (BAUMANN, *H.* 4, 304). — Prismen. Schmelzp.: 36° (BARTH, *A.* 154, 358). Siedep.: 198° (IHLE). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Beim Schmelzen mit überschüssigem Kali entsteht

xybenzoësäure $C_7H_6O_3$ (BARTH). Giebt mit Salzsäure und $KClO_3$ kein gechlortes non (Unterschied von m- und o-Kresol. SOUTHWORTH, *A.* 168, 271). p-Kresol, einem nde eingegeben, wird zum grössten Theil, im Harn, als kresolschwefelsaures Alkali UMANN, HERTER, *H.* 1, 247), zum kleineren als p-Oxybenzoësäure (BAUMANN, *H.* 251; PREUSSE, *H.* 5, 58) ausgeschieden.

Methyläther $C_8H_{10}O = CH_3.OC_7H_7$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Anisohol $CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$ mit alkoholischem Kali (CANNIZZARO, KÖRNER, *J.* 1872, 387). Flüssig. Siedep.: 174°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Anissäure ÖRNER, *Z.* 1868, 326).

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5.OC_7H_7$. Flüssig. Siedep.: 186—188° (ENGELHARDT, ATSCHINOW, *Z.* 1869, 619). Spec. Gew. = 0,8744 bei 0° (FUCHS, *B.* 2, 624). Giebt im Behandeln mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ p-Aethoxylbenzoësäure $C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$.

Aethylenäther $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Kresolkalium und $C_2H_4.Br_2$ (FUCHS). — Rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134,5°; Siedep.: 7°. Wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

Kresylphosphat $C_{21}H_{21}PO_4 = (C_7H_7)_3PO_4$. *Bildung.* Aus Kresol und PCl_5 (WOLKOW, 1870, 322). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 67—69°.

Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_7H_7.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Kresolkalium und Chloretyl (FUCHS, *B.* 2, 626). — Gelbes Oel. Siedep.: 208—211°.

p-Kresoxylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3C_6H_4O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Kresol, lloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, *B.* 14, 923). — Lange, glasglänzende Nadeln s heißem Wasser). Schmelzp. 135—136°. — $Ag.C_9H_9O_3$. Krystallinischer Niederschlag, wer löslich in Wasser.

Aethylkohlensäureester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Kresol, tzkali und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 700). — Dünne, gelbe Flüssigkeit. edep.: 245°. Bleibt beim Erwärmen mit Alkalien unverändert.

Tetrabrom-p-Kresol (Tribromkresolbrom) $C_7H_4Br_4O = CH_3.C_6HBr_3.OBr$. *Bildung.* Beim Versetzen von p-Kresol mit überschüssigem Bromwasser (BAUMANN, BRIEGER, 12, 804). — Kleine Blättchen, die bei 108—110° unter Bromentwickelung schmelzen. hr unbeständig. Zersetzt sich beim Stehen unter Wasser in CO_2 und Tribromphenol.

m-Nitro-p-Kresol $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2)CH_3(CH_3:NO_2:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* im Kochen von nitrirtem p-Acettoluid mit starker Natronlauge (WAGNER, *B.* 7, 537). im Nitriren von p-Kresol (ARMSTRONG, THORPE, *J.* 1876, 452), neben Essigsäure und opionsäure (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 573). — Gelbe, platte Nadeln. Schmelzp.: 33,5°. it Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in asser. — $Na.C_7H_6NO_3$. Dunkelrothe Nadeln. — Das Bleisalz ist ein orangegelber Niederhlag. — Ag.Ā. Ziegelrother Niederschlag.

Methyläther $C_8H_9NO_3 = CH_3.C_7H_6NO_3$. Gelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 274° VAGNER, *B.* 7, 1273). Fast unlöslich in Alkohol.

Dinitro-p-Kresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3(CH_3:OH:NO_2:NO_2 = 1:3:4:5)$. *ildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Toluidin (MARTIUS, WICHELUS, *B.* 2, 207) oder auf Amidotoluylsäure $C_8H_7(NH_2)O_2$ (Schmelzp.: 167°) (BEILSTEIN, REUSLER, *A.* 144, 183). Beim Kochen von zweifach-nitrirtem p-Toluidin mit Natronuge (WAGNER, *B.* 7, 536). Beim Nitriren von Kresolsulfonsäure (ARMSTRONG, FIELD, 6, 974). Beim Erhitzen von p-Diazotoluol-m-Sulfonsäure mit verd. Salpetersäure EVILE, WINTHER, *B.* 13, 1948). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 5° (WAGNER). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Die Constitution dieses Dinitrokresols ergiebt sich aus der Constitution des correspondirenden Dirotoluidins und aus dem Verhalten vom Reduktionsprodukt des Aethyläthers (s. d.).

$K.C_7H_5N_2O_5$. Rothe Nadeln. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,43—1,52 Thle. Salz , W.). Das Salz findet als Farbstoff Verwendung („Goldgelb"). Die wässrige Lösung ist ensiv gelb. — Das Silbersalz bildet rothe Nadeln, die in Wasser ziemlich löslich sind.

Methyläther $C_8H_8N_2O_5 = CH_3O.C_7H_5(NO_2)_2$. Schmelzp.: 122° (STÄDEL, *B.* 14, 900).

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_5 = C_2H_5O.C_7H_5(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Nitriren von Kresoläthyläther (STÄDEL, *B.* 14, 899). — Schmelzp.: 75°. Wird von Sn und HCl in Aethyläther des Diamidokresols umgewandelt, der sich mit Diazobenzolchlorid zu em chrysoïdinartigen Farbstoffe verbindet (NÖLTING, SALIS, *B.* 14, 986).

m-Amido-p-Kresol $C_7H_9NO = C_6H_3OH.(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Aus Nitro-p-Kresol Zinn und Salzsäure (WAGNER, *B.* 7, 1270). — Schuppen (rhombische Krystalle aus her). In kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt n Erhitzen mit Ameisensäure eine Anhydrobase (Methenylamido-p-Kresol). — $C_7H_9NO.HCl$. ge Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich sehr leicht an der Luft.

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3.C_7H_8NO$. Krystallinisch. Schmelzp.: 36—38° (MANN, MILLER, *B.* 14, 573).

p-**Diazokresol** $C_7H_6N_2O = CH_3.C_7H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{N}>N$. *Bildung*. Man übergiefst salz Amidokresol mit absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt ist, und dann Aether hinzu (WAGNER). — $(C_7H_6N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Pulver, ziemlich schwer in Wasser,

p-**Oxyazotoluol** $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_5.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *Bildung*. Durch mischen der wässrigen Lösung von Anilinnitrat und p-Kresol mit KNO_2 (MAZZAI 1879, 465). — Bräunlichgelbe Krystalle. Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in h Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

Kresolderivate unbekannter Abkunft.

Bei anhaltendem Erhitzen von (käuflichem) Kresol mit Chlorjod im Rohr w Perchlormethan CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 gebildet (RUOFF).

$Al(C_7H_7O)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9).

Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_7H_7.C_2H_3O_2$. Siedep.: 214°. Giebt bei der Einwi von Natrium: Essigäther $C_2H_5.C_2H_3O_2$, Salicylsäure u. a. (HODGKINSON, PERKIN, *Soc.* 37,

Carbaminsaurer Kresylester $C_8H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_7H_7$. *Bildung*. Kresol mit flüssigem $COCl_2$ auf 140—150° erhitzt und in die ätherische Lösung des duktes (chlorameisensaurer Kresylester $Cl.CO_2.C_7H_7$?) Ammoniakgas ge (KEMPF, *J. pr.* (2) 1, 410). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Leicht lösl kochendem, schwer in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Kresoxylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_4.OCH_2.CO_2H$. *Bildung*. Beim Beha von Chloressigsäure mit Kresolnatrium $CH_3.C_6H_4.ONa$ (HEINTZ, *J.* 1860, 315).

Das Natriumsalz $Na.C_9H_9O_3$ wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gallertart fällt. — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Schwer löslich.

Chlorkresol $C_7H_7ClO = OH.C_6H_3Cl.CH_3$. 1. Aus rohem Kresol. *Darstel* Man leitet (1 Mol.) Chlorgas in zum Sieden erhitztes, völlig trocknes Kresol (BIEDERMAN 6, 325). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°. Siedep.: 240°. Leicht l in Alkohol, $CHCl_3$, Aether.

2. Aus p-Chlortoluol. *Bildung*. Die beim Nitriren von (rohem) p-Chlortoluo stehenden Chlornitrotoluole werden in die entsprechenden Chlortoluidine übergeführt aus Letzteren Diazosulfate bereitet. Beim Kochen der Diazosulfate mit absolutem Al werden ausnahmsweise nicht gechlorte Toluole gebildet, sondern es entstehen Chlork äthyläther (WROBLEVSKY, *A.* 168, 209).

α-**Chlorkresoläthyläther** $C_2H_5O.C_7H_6Cl$. *Bildung*. Entsteht aus α-Chlornitrot — Flüssig. Siedep.: 210—220°. Spec. Gew. = 1,127 bei 19,5°.

β-**Chlorkresoläthyläther** $C_2H_5O.C_7H_6Cl$. *Bildung*. Aus β-Chlornitrotoluol Reduktion u. s. w. (WROBLEVSKY). — Flüssig. Siedep.: 210—220°. Spec. Gew. = bei 18°.

Nitrokresol. *Bildung*. Beim Behandeln von (rohem) Kresol mit verd. (DUCLOS, *A.* 109, 140). — Flüssig.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5.OC_6H_3(NO_2)(CH_3)$. *Bildung*. Beim Beha von nitrirtem (a-)m-Toluylendiamin (Schmelzp.: 154°) mit salpetriger Säure ent neben einem Diazokörper, eine kleine Menge eines in Alkohol löslichen Produkts. Da entwickelt beim Kochen mit Alkohol Stickstoff und geht dabei in Nitrokresoläthyl über (LADENBURG, *B.* 8, 1212). — Blassgelbliche Prismen. Schmelzp.: 72—73°. Si 285°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in hei

Dinitrokresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. 1. *Bildung*. Beim Erwi einer Lösung von (rohem) Kresol in H_2SO_4 mit Salpetersäure (DUCLOS, *A.* 109, 14 Gelbes Oel.

2. **Victoriagelb.** Eine als Victoriagelb bezeichnete Handelswaare, unbekannter stammung, bestand aus dem fast reinen Salze eines Dinitrokresols. Der Farbstoff ein rothes Pulver und giebt intensiv gelbe Lösungen (MARTIUS, WICHELHAUS, *B.* 2, — Das aus dem Salze abgeschiedene Dinitrokresol bildet schwach gelbliche Kry Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und heifsem Was

$K.C_7H_5N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Canariengelbe Krystalle. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 3,12 Salz (WICHELHAUS, *B.* 7, 178). — Ag.Ā. Orangegelbe Nadeln.

3. Phenole $C_8H_{10}O$.

1. **Xylenole** $OH.C_6H_3(CH_3)_2$. Xylenole sind bis jetzt nur durch Erhitzen von Xyl

…onsäuren mit Kali erhalten worden. Die älteren Angaben von WROBLEVSKY, *Z.* 1868, 2 und WÜRTZ, *A.* 147, 372 beziehen sich auf Produkte, zu deren Darstellung rohe Xylolsulfonsäure verwandt wurde. Es sind daher nicht homogene Körper. Völlig reine …lenole stellte JACOBSEN (*B.* 11, 24) dar, durch Zusammenschmelzen von 1 Thle. des …inen xylolsulfonsauren Kaliums mit 3 Thln. Aetzkali.

a. Unsymmetrisches o-Xylenol ($CH_3:CH_3:OH = 1:2:4$). *Bildung.* Aus …Xylolsulfonsäure und Kali (JACOBSEN, *B.* 11, 28). — Sehr lange Nadeln (aus Wasser). …cheidet sich aus einer warmen Lösung in wässrigem Alkohol ölig ab und erstarrt dann …n grofsen, rhombischen Oktaëdern. Schmelzp.: 61°. Siedep.: 225° (i. D.) bei 757 mm. …iebt beim Schmelzen mit Kali keine Oxytoluylsäure $C_8H_8O_3$, sondern, wie es scheint, …leich eine Oxyphtalsäure $C_8H_6O_5$ (JACOBSEN, *B.* 12, 437). — $Na.C_8H_9O$. Grofse, flache …adeln. Sehr schwer löslich in conc. Natronlauge.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°.

b. Unsymmetrisches m-Xylenol ($CH_3:CH_3:OH = 1:3:4$). *Bildung.* Aus …-xylolsulfonsaurem Kalium und Kali (JACOBSEN). Beim Erhitzen von Oxymesitylen…säure $C_6H_2(CH_3)_2(OH).CO_2H$ mit conc. HCl auf 200° (JABOBSEN, *B.* 11, 2052; vrgl. …ITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 330). Aus a-Nitro-m-Xylol durch Reduktion und Zer…legung des gebildeten Xylidins mit HNO_2 (HARMSEN, *B.* 13, 1558). — Phenolartig …chende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 211,5° (i. D.). Spec. Gew. = 1,0362 bei 0°. Sehr wenig löslich in Wasser. Mit Alkohol und Aether in allen Ver…hältnissen mischbar. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blau und die alkoholische Lösung dunkelgrün. Auf Wasserzusatz wird die grüne Lösung blau. Liefert bei mehr…ständigem Schmelzen mit 3—4 Thln. Aetzkali Oxytoluylsäure $C_8H_8O_3$ (Schmelzp.: 149°) …nd Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ (JACOBSEN, *B.* 11, 374). — $Na.C_8H_9O$. Leicht löslich in Wasser und in conc. Natronlauge (Unterschied von isomeren Xylenolen).

Methyläther $CH_3O.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 192° (i. D.).

Acetat $C_2H_3O_2.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 226° (i. D.).

Bromxylenol $C_8H_9BrO = OH.C_6H_2Br(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Bromiren von Xylenol in essigsaurer Lösung (JACOBSEN). — Nicht unzersetzt siedendes Oel.

Dibromxylenol $C_8H_8Br_2O = OH.C_6HBr_2(CH_3)_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: …73° (JACOBSEN; vrgl. ARMSTRONG, GASKELL, *B.* 9, 950).

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O = OH.C_6Br_3(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (JACOBSEN).

Methyläther $CH_3.C_8H_6Br_3O$. *Bildung.* Beim Bromiren von Xylenolmethyläther (JACOBSEN). — Grofse, flache Nadeln. Schmelzp.: 120°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nitroxylenol $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *Darstellung.* Xylenol wird in Eisessig gelöst und mit der theoretischen Menge conc. Salpetersäure versetzt (LAKO, *A.* 182, …2). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 68,5°. — $K.C_8H_8NO_3 + 3H_2O$. Dunkelrothe Blätter.

c. Benachbartes m-Xylenol ($CH_3:OH:CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Aus der …)m-Xylolsulfonsäure und Kali (JACOBSEN, *B.* 11, 26). — Blättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 74,5°. Siedep.: 211—212°. Erheblich löslich in heifsem Wasser.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O$. Hellgelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 175°.

d. p-Xylenol ($CH_3:OH:CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus p-Xylolsulfonsäure und Kali (JACOBSEN, *B.* 11, 26; WÜRTZ, *A.* 147, 373). — Grofse, flache Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 74,5°; Siedep.: 211,5° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9709 bei 81° (W.). Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt beim Schmelzen mit Kali o-Oxy-p-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ und Oxyterephtalsäure $C_8H_6O_5$. — $Na.C_8H_9O$. Grofse Blätter. Sehr schwer löslich in conc. Natronlauge.

Methyläther $CH_3O.C_8H_9$. Flüssig. Erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 194°. (i. D.) bei 772 mm (J.).

Acetat $C_2H_3O_2.C_8H_9$. Flüssig. Erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 237° (i. D.) bei …8 mm. Spec. Gew. = 1,0264 bei 15°.

Bromxylenol C_8H_9BrO. Lange Nadeln. Schmelzp.: 87° (JACOBSEN).

Durch Behandeln von Xylenoldampf bei 200° mit Brom erhielt GRIMAUX (*Bl.* 27, …0) eine in Nadeln krystallisirende, bei 71° schmelzende Verbindung, vielleicht ein …omeres Bromxylenol $CH_2Br.C_6H_3(CH_3).OH$. Dieselbe liefs sich, unter theilweiser …rsetzung, mit Wasserdampf verflüchtigen.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O$. Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: …5° (JACOBSEN).

e. Buchenholzxylenol (Identisch mit (a-)o-Xylenol?). *Vorkommen.* In den bei …0° siedenden Antheilen des Buchenholzkreosotes, neben Kreosol $C_8H_{10}O_2$ (MARASSE, *A.* …2, 75). — *Darstellung.* 1 Vol. Buchenholzkreosot (Siedep.: 220°) wird in 1 Vol. Aether

gelöst und dazu 1½—2 Vol. einer gesättigten, alkoholischen Kalilösung gefügt. Das meiste Kreosol fällt dann als Kaliumsalz aus (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 57). Kocht man das Gemenge von Xylenol und Kreosol längere Zeit mit HJ (Siedep.: 127°), so wird das Kreosol in das in Wasser sehr leicht lösliche Homobrenzkatechin $C_7H_8O_2$ übergeführt (MARASSE). — Flüssig. Siedep.: 219—220°.

Methyläther $CH_3O.C_8H_9$. *Bildung.* Aus Xylenol, KHO, CH_3J und Holzgeist (TIEMANN, MENDELSOHN). — Flüssig. Siedep.: 200°. Beim Kochen mit Chamäleonlösung entsteht eine Säure $CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$ (?), welche beim Schmelzen mit Kali in a-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ (Schmelzp.: 300°) übergeht.

2. **Aethylphenole** $OH.C_6H_4.C_2H_5$.

a. α-Aethylphenol. *Bildung.* Aus α-Aethylbenzolsulfonsäure $C_2H_5.C_6H_4(SO_3H)$ und Aetzkali (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 211; FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 251). — Nadeln oder lange Spieſse. Schmelzp.: 46° (B., K.); 47—48° (F., K.). Siedep.: 214—215° (B., K.). In Wasser nicht unbeträchtlich löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid graublau gefärbt. Zerfällt mit P_2O_5 in Phenol und Aethylen (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1166). Mit concentrirter Salpetersäure entstehen CO_2 und Oxalsäure, aber kein Nitroprodukt (F., K.).

Tribromäthylphenol $C_8H_7Br_3O = OH.C_6HBr_3.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetrabromäthylphenol, beim Behandeln von Aethylphenol mit überschüssigem Brom, in der Kälte (FITTIG, KIESOW). Beim Umkrystallisiren des Produktes aus Alkohol bleibt es in der Mutterlauge. Den Rest an gelöstem Tetrabromäthylphenol entfernt man durch Binden an Kalk. — Schmelzp.: 53,5—55°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol äuſserst leicht löslich.

Tetrabromäthylphenol $C_8H_6Br_4O = OH.C_6Br_4.C_2H_5$. Vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Unlöslich in Wasser; löslich in 5 Thln. kaltem Alkohol. Zerlegt kohlensaure Salze (FITTIG, KIESOW). — Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen. — $Ca(C_8H_5Br_4O)_2$. Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

b. β-Aethylphenol. *Bildung.* Aus β-Aethylbenzolsulfonsäure und Kali (BEILSTEIN, KUHLBERG). Aus Aethylbenzol durch Nitriren, Reduktion des rohen Nitroäthylbenzols (mit Sn und HCl) und Behandeln des Basengemenges mit Kaliumnitrit, in salzsaurer Lösung (SUIDA, PLOHN, *M.* 1, 175). — Bleibt bei — 18° flüssig. Siedep.: 206—208° (L., P.); 212° (B., K.). Giebt mit wenig Eisenchlorid eine schmutzig grünblaue Färbung. Wird vom Chromsäuregemisch nicht angegriffen, geht aber beim Schmelzen mit Kali in Salicylsäure über. — $Ba(C_8H_9O)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Zersetzt sich bei 100°. Wird durch CO_2 zerlegt. Giebt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge.

Dibromäthylphenol $C_8H_8Br_2O = OH.C_6H_3Br.C_2H_4Br$. *Bildung.* Aus Aethylphenol und überschüssigem Brom, in der Kälte (SUIDA, PLOHN). — Zerfällt bei der Destillation in HBr und Bromoxystyrol $OH.C_6H_3Br.C_2H_3$.

Nitroäthylphenol $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2).C_2H_5$ wurde von SUIDA und PLOHN als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aethylphenol, aus Amidoäthylbenzol und NHO_2 erhalten. — Gelbes Oel. Siedep.: 212—215°. — $Ba(C_8H_8NO_3)_2 + H_2O$. Orangegelbe Blättchen. Verpufft heftig beim Erhitzen.

Dinitroäthylphenol $C_8H_8N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Aethylphenol in abgekühlte rauchende Salpetersäure (S., P.). — $Ba(C_8H_7N_2O_5)_2$ (bei 100°). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). — Das unlösliche Bleisalz explodirt sehr heftig durch Schlag oder durch Vitriolöl.

c. o-Aethylphenol. *Bildung.* Der Methyläther $C_8H_9O.CH_3$ entsteht, neben Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, bei der Destillation von 1 Thle. Ammoniakgummiharz mit 10 Thln. Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 12, 1658). — Dickflüssiges Oel. Siedep.: 220°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Wenig löslich in Wasser; die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine undeutliche, misstarbige Reaktion. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Salicylsäure. — Identisch mit β-Aethylphenol (?).

Methyläther $C_9H_{12}O = CH_3O.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 190—192°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Leichter als Wasser.

d. Phlorol. *Bildung.* Bei der Destillation von phloretinsaurem Baryum mit Kalk (HLASIWETZ, *A.* 102, 166). $C_2H_5.C_6H_3(OH).CO_2H = CO_2 + C_2H_5.C_6H_4(OH)$. — Flüssig. Erstarrt nicht bei — 18°. Siedep.: gegen 220°. Spec. Gew. = 1,0374 bei 12°. Wenig löslich in Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol oder Aether.

Trinitrophlorol $C_8H_7(NO_2)_3O$. *Bildung.* Aus Phlorol und Salpetersäure. — Gelbe Krystalle.

Aethyloxyphenylamin $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.C_2H_4(NH_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tyrosin, in kleinen Mengen, auf 270° (SCHMITT, NASSE, *A.* 133, 214).

$C_9H_{11}NO_3 = C_8H_{11}NO + CO_2$. Man nimmt das Erhitzen in dünnwandigen Proberöhren vor und erhält dann die Base als Sublimat in den kälteren Theilen der Röhren. — Aethyloxyphenylamin ist fest, sublimirbar, in kaltem Wasser schwer löslich. Es ist leicht zersetzbar. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Beim Schmelzen mit Kali entstehen NH_3 und p-Oxybenzoësäure $OH.C_6H_4.CO_2H$ (BARTH, *A.* 152, 101). — $C_8H_{11}NO.HCl$. Lange Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

3. Im ätherischen Oel aus der Wurzel von **Arnica montana** findet sich der Isobuttersäureester eines **Phenols** $C_8H_{10}O$ (SIGEL, *A.* 170, 362).

4. Phenole $C_9H_{12}O$.

1. **Mesitol** $OH.C_6H_2(CH_3)_3$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : OH = 1:3:5:6$). *Bildung.* Aus Mesidin $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$ und salpetriger Säure (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 59); beim Schmelzen von mesitylensulfonsaurem Kalium mit Kali (B., L., *B.* 8, 250; JACOBSEN, *A.* 195, 268). — Krystalle. Schmelzp.: 68—69°. Siedep.: 219,5° (i. D.) (J.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether. Unlöslich in NH_3 und Alkalicarbonaten. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (J.). Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali o- und wenig p-Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$.

Methyläther $CH_3O.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 200—203° (*B.* 8, 60).

Brommesitol $C_9H_{11}BrO = OH.C_6HBr(CH_3)_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (B., L.).

Dibrommesitol $C_9H_{10}Br_2O = OH.C_6Br_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Mesitol, Brom, Eisessig und etwas Jod. Bei Anwendung von Mesitol und feuchtem Brom entsteht Dibrom-m-Xylolchinon $C_8H_6Br_2O_2$ (JACOBSEN). — Dibrommesitol bildet Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 150°.

2. **Pseudocumenol** $OH.C_6H_2(CH_3)_3$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : OH = 1:2:4:5$). *Bildung.* Aus pseudocumolsulfonsaurem Kalium und Kali (REUTER, *B.* 11, 29). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 69°. Siedep.: 240°. Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt bei anhaltendem Schmelzen mit Kali eine Oxyxylylsäure $C_9H_{10}O_3$, welche beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220° in CO_2 und (a-)o-Xylenol zerfällt.

Brompseudocumenol $C_9H_{11}BrO = OH.C_6HBr(CH_3)_3$. *Bildung.* Durch Bromiren von Pseudocumenol in essigsaurer Lösung. — Lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 32°. Siedet bei etwa 250° unter theilweiser Zersetzung (REUTER).

Dibrompseudocumenol $C_9H_{10}Br_2O = OH.C_6Br_2(CH_3)_3$. Große Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 149—150° (R.).

3. **Normalpropylphenole** $OH.C_6H_4.C_3H_7$.

a. o-Derivat. *Bildung.* Aus der o-Sulfonsäure des Propylbenzols und Kali (SPICA, *B.* 12, 295). — Siedep.: 224,6—226,6° (cor.); spec. Gew. = 1,0150 bei 0°, = 0,9370 bei 100°.

Methyläther $CH_3O.C_9H_{11}$. Siedep.: 207—209° (cor.); spec. Gew. = 0,9694 bei 0°, = 0,9168 bei 100° (S.).

b. m-Derivat. *Bildung.* Aus Isooxycuminsäure $(C_3H_7).C_6H_3(OH).CO_2H$ und conc. Salzsäure bei 190° (JACOBSEN, *B.* 11, 1062). — Krystalle. Schmelzp.: 26°. Siedep.: 228° (i. D.). In Wasser spurenweise löslich; die Lösung färbt sich durch Eisenchlorid sehr schwach blau. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

c. p-Derivat. *Bildung.* Aus der p-Sulfonsäure des Propylbenzols und Kali (SPICA, *B.* 12, 295). — Siedep.: 230—232,6° (cor.); spec. Gew. = 1,0091 bei 0°, = 0,9324 bei 100°.

Methyläther $CH_3O.C_9H_{11}$. Siedep.: 214—215,5° (cor.); spec. Gew. = 0,9636 bei 0°, = 0,9125 bei 100° (S.).

Acetat $C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Siedep.: 243—244° (cor.); spec. Gew. = 1,0290 bei 0°, = 0,9423 bei 100° (S.).

4. **Isopropylphenole** $OH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. a. o-Isopropylphenol. *Bildung.* Aus der o-Sulfonsäure des Isopropylbenzols und Kali (SPICA, *J.* 1879, 760). — Flüssig. Siedep.: 218,5° (cor.). — Der Aethyläther liefert bei der Oxydation Salicylsäureäthyläther.

b. p-Isopropylphenol (Cumophenol). *Bildung.* Aus der p-Sulfonsäure des Cuminsäurecumols (Isopropylbenzol) und Kali (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1876, 455). — Schmelzp.: 61°. Siedep.: 228,2—229,2° (cor.).

Methyläther $CH_3O.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 212—213°. Spec. Gew. = 0,962 bei 0°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch etwas Anissäure.

Aethyläther $C_2H_5O.C_9H_{11}$. Siedep.: 244—245°. Spec. Gew. = 1,026 (bei 0°). Liefert bei der Oxydation p-Oxybenzoësäureäthyläther (SPICA, *J.* 1879, 760).

Acetat $C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Siedep.: 244° (cor.) bei 756 mm; spec. Gew. = 1,026 bei 0° (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 84).

ali zu Nitrothymol oxydirt. Mit conc. HNO_3 entsteht Dinitrothymol. ɜ Säure in die mit HCl versetzte ätherische Lösung, so wird salz- efällt. — Mit Zinn und Salzsäure erhält man Amidothymol (Vrgl. 77).

$H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus Nitrosothymol nsalz und Kali (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). Beim Erwärmen einer fonsäurelösung mit Salpetersäure auf höchstens 50° (Darstellung. 612). — Sehr dünne, bläulich fluorescirende Nadeln (aus Ligroïn).), 140° (L.). Das Ammoniak- und das Kaliumsalz sind sehr leicht

$C_{10}H_{12}N_2O_5 = C_3H_7.C_6H(NO_2)_2(CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Er- en Lösung von Thymolsulfonsäure mit Salpetersäure (LALLEMAND). Nitrosothymol mit conc. Salpetersäure (R. SCHIFF, *B.* 8, 150). — *Dar- t* nach LALLEMAND; löst das rohe, ölige Dinitrothymol in NH_3 und zerlegt Ammoniaksalz durch eine Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, Schmelzp.: 55° (LALLEMAND). Sehr wenig löslich in Wasser, in lich in Alkohol oder Aether. Mit PCl_5 entsteht Chlordinitrocymol lze: LIEBERMANN, *B.* 10, 611. — $K.C_{10}H_{11}N_2O_5$. Lange, gelbe Nadeln. r (LALLEMAND). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Sehr leicht Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orangerothe Nadeln. Schwer löslich in Wasser ronengelber Niederschlag.

$H_5O.C_{10}H_{11}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit Alkohol —150° (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1218). — Monokline(?) Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

$C_{10}H_{11}N_3O_7 = C_3H_7.C_6(NO_2)_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Bei gelindem othymol mit Salpeterschwefelsäure (LALLEMAND). — Citronengelbe Schmelzp.: 111°.

$H_3O.C_{10}H_{10}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Man löst Thymolmethyläther in conc. e Lösung in rauchende Salpetersäure (ATCHERLEY, *Z.* 1871, 415). — Alkohol). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, Vasser.

$_{10}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus Nitrosothymol re (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). — Sehr unbeständig. Bräunt sich rasch. giebt mit Chlorkalk Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$, mit Brom aber ion (ANDRESEN, *J. pr.* (2) 23, 172). — $C_{10}H_{13}(NH_2)O.HCl$. Kleine Krys- 210—215° unter Braunfärbung.

nol $C_{10}H_{14}ClNO = C_3H_7.C_6HCl(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Das t, neben gechlortem Thymochinon, beim Erwärmen von Thimochinon- ol. rauchender Salzsäure (ANDRESEN, *J. pr.* (2) 23, 175). $C_{10}H_{12}NClO$ IO.HCl + Cl_2. Das ausgeschiedene Salz wird durch Aether von hlorthymochinonen befreit. — Grofse Nadeln oder Prismen (aus hmelzp.: 100,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, ther. Löst sich leicht in kohlensauren Alkalien mit grüner Farbe. eicht an der Luft. Erzeugt in salzsaurer Lösung, mit Chlorkalk, rimid.

Nadeln oder Prismen; löslich in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung . Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in Nadeln.

nol $C_{10}H_{14}BrNO = C_3H_7.C_6HBr(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Das Salz entsteht, neben Bromthymochinon, beim Erwärmen von Thymo- nässig starker Bromwasserstoffsäure (ANDRESEN). — Lange Prismen Färbt sich an der Luft rasch intensiv violett. — $C_{10}H_{14}BrNO.HBr$. ser und Alkohol.

$_0H_{12}N_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung t salpetriger Säure; das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von eine mit HCl versetzte ätherische Lösung von Nitrosothymol $_{13}N_2O.HSO_4$. Krystalle. Sehr beständig. Zersetzt sich bei 120—121°.

nol $C_{10}H_{11}ClN_2O = C_3H_7.C_6HCl(CH_3)\langle{}^{N}_{O}\rangle N$. *Bildung.* Das salz- $Cl_2N_2O = CH_3.C_6HCl(C_3H_7)(OH)N_2.Cl$ entsteht beim Einleiten von eine kalte, alkoholische Lösung von salzsaurem Chloramidothymol) 23, 180). — Das Salz krystallisirt aus Aetheralkohol in langen itzen explodiren.

Thymolfarbstoff $C_{30}H_{36}N_2O_4$. *Bildung.* Man mischt 10 g Thymol mit 30 H_2SO_4 und giebt 40 g einer Lösung von salpetriger Säure in conc. H_2SO_4 hinzu (l $3C_{10}H_{14}O + 2NHO_2 = C_{30}H_{36}N_2O_4 + 3H_2O$ (LIEBERMANN, *B.* 7, 1100). — \ Harz. Löslich in Alkohol mit violettrother Farbe.

Amidothymolsulfonsäure $C_{10}H_{15}NSO_4 = C_3H_7.C_6H(NH_2)(SO_3H)(CH_3).OH$ *dung.* Entsteht, neben einem anderen krystallisirten Körper, beim Uebergieſ Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$ mit einer concentrirten Natriumdisulfitlösung (SEN, *J. pr.* [2] 23, 193). — Lange Nadeln oder Prismen.

2. **Cymophenol** (Carvakrol) $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).OH.(CH_3:OH:C_3H_7$ = 1 *Vorkommen.* Im ätherischen Oel von Origanum hirtum (JAHNS, *J.* 1879, ! *Bildung.* Aus Cymolsulfonsäure und Kali (POTT, *B.* 2, 121; H. MÜLLER 130). Bei längerem Kochen von 5 Thln. Campher mit 1 Thl. Jod. $C_{10}H_{16}O$ -| $C_{10}H_{14}O + 2HJ$ (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 934; vrgl. CLAUS, *J. pr.* 25, 264; S ZER, *J. pr.* 26, 118. Aus Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$ und $ZnCl_2$ (R. SCHIFF, *B.* 13 Beim Erhitzen von Carvol (Kümmelöl) $C_{10}H_{14}O$ mit glasiger Phosphorsäure o Kalihydrat (VÖLCKEL, *A.* 85, 246; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1088). — *Dars* Cymolsulfonsaures Natrium wird mit 3 Thln. Aetzkali gelinde geschmolzen. Man ül mit Salzsäure, schüttelt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung die org Säuren durch Schütteln mit Sodalösung (JACOBSEN, *B.* 11, 1060). — Dickflüssiges Oel. bei — 20° und schmilzt gegen 0°. Siedep.: 236,5—237° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9 15° (JACOBSEN). Giebt mit P_2S_5 Cymol, sowie Thiocarvakrol $C_3H_7(CH_3).SH$. erzeugt Propylen und o-Kresol (?). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. M entsteht Chlorcymol $C_{10}H_{13}Cl$. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Isooxycun $C_{10}H_{12}O_3$ gebildet.

Methyläther $CH_3O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 216,8°. Spec. Gew. = 0,9543 bei 0°, = bei 100° (PISATI, PATERNÒ, *B.* 8, 71).

Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 245,8° (bei 758 mm). Spec. Gew. = 1,010 (PISATI, PATERNÒ).

Nitrosocarvakrol $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_2(NO)(CH_3).OH$. Gelbliche I Schmelzp.: 153°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, (PATERNÒ, CANZONERI, *B.* 12, 383).

Nitrocarvakrol $C_{10}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)(CH_3).OH$. *Darstellung.* Au socarvakrol mit Alkali und rothem Blutlaugensalz (PATERNÒ, CANZONERI). — G Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Kaum löslich in Wasser.

Amidocarvakrol $C_{10}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus carvakrol und Zinnchlorür (PATERNÒ, CANZONERI). — Leicht veränderlich. Sc 304°. — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Röthliche, sehr lösliche Nadeln. Zersetzt sich gegen 25 Schmelzung.

3. **Kümmelöl** (Carvol) $C_{10}H_{14}O = C_3H_7.C\langle{}^{O}_{CH.CH}CH.CH\rangle C.CH_3$ (KEKULÉ, *B.* (

Vorkommen. Neben Carven $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 173°), im Kümmelöl (durch Des der Samen von Carum Carvi mit Wasser) (VÖLCKEL, *A.* 85, 246); im ätherische (aus den Samen von Anethum graveolens) (NIETZKI, *N. Handw. d. Chemie,* 2, S Oele der Mentha viridis (?) (GLADSTONE, *J.* 1863, 548). — *Darstellung.* Man b Schwefelwasserstoffcarvol mit verdünntem alkoholischen Kali bei gewöhnlicher Te (VARRENTRAPP, *Handwörtb. d. Chemie,* 4, 686; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1088). — Siedep.: 224,5—225° (K., F.). Spec. Gew. = 0,953 bei 15° (VÖLCKEL). Giebt m Cymol $C_{10}H_{14}$ und mit P_2S_5 Thiocarvakrol $C_{10}H_{13}.SH$. Geht beim Destilliren übe Kali oder fester Phosphorsäure in das isomere Carvakrol über. Die Einwirk Phosphorsäure ist eine überaus heftige und wendet man deshalb nur rohes Ki an (K., F.). — Leitet man Carvol über erhitzten Zinkstaub, so entstehen ein siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (verschieden von dem Carven des Kümmel Cymol $C_{10}H_{14}$ (ARNDT, *B.* 1, 204).

Schwefelwasserstoff-Carvol $(C_{10}H_{14}O)_2.H_2S$. *Darstellung.* Der über 190° Antheil des Kümmelöls wird mit dem gleichen Volumen Alkohol übergossen, der vo H_2S gesättigt und dann mit NH_3 versetzt ist (VARRENTRAPP). — Lange Nadeln (aus Zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in H_2S und Carvol. Geht bei läng handeln mit H_2S, in alkoholischer Lösung, in eine harzige Verbindung $(C_{10}H_{14}S)_2.I$ (s. Thiocarvakrol). — Salzsaures Carvol $C_{10}H_{14}O.HCl$. *Bildung.* Beim Einle Salzsäuregas in Carvol (VARRENTRAPP).

4. **Isobutylphenol** $C_4H_9.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von salzsauren

obutylbenzol mit Natriumnitrit (STUDER, *B.* 14, 1474). — Atlasglänzende Nadeln. Riecht sehr schwach aber angenehm. Schmelzp.: 99°; Siedep.: 231°.

Dinitroisobutylphenol $C_4H_9.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer essigsauren Lösung von Isobutylphenol mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte (STUDER). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°.

5. **Phenol** $C_6H_5.C_4H_6OH$ (?). **Amidophenol** $C_{10}H_{12}(NH_2)(OH)$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Additionsproduktes von N_2O_3 an Phenylbutylen $C_{10}H_{12}.N_2O_3$ (TÖNNIES, *B.* 11, 1512). — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

6. Phenole $C_{15}H_{24}O$. (?).

1. **Cynanchol.** *Vorkommen.* Im Milchsafte von Cynanchum acutum L. (BUTLEROW, *Z.* 8, 32; *A.* 180, 349). — *Darstellung.* Der Milchsaft scheidet sich beim Stehen in eine wässrige Flüssigkeit und in ein weiches Harz. Letzteres wird aus Alkohol umkrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol (von 93 $^0/_0$) trennt sich das rohe Cynanchol in Cynanchocerin und Cynanchin (HESSE, *A.* 192, 183).

Cynanchocerin krystallisirt in platten Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, warmem Alkohol. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und völlig unlöslich in Alkalien und conc. Säuren.

Cynachin bildet breite, cholesterinähnliche Blätter. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Das (rohe) Cynanchol giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Seine Unlöslichkeit in Alkalien deutet unzweifelhaft auf Abwesenheit der HO-Gruppe. Beim Erhitzen mit conc. HJ auf 100° entsteht ein in Kali unlösliches Harz.

2. **Paracatol.** α-Paracatol $C_{15}H_{24}O$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele der Para-Cotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 79). — Flüssig. Siedep.: 220—222°; spec. Gew. = 0,9262 bei 15°. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = — 11,87° bei 15°. Dampfdichte = 6,17 (ber. = 7,18). Absorbirt lebhaft Brom. Aehnelt dem Cubebenöl.

β-Paracatol $C_{28}H_{40}O_2$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele der Para-Cotorinde (JOBST, HESSE). — Flüssig. Siedep.: 236°. Spec. Gew. = 0,9526 bei 15°. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = — 5,98°. Besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch. Absorbirt lebhaft Brom. Dampfdichte = 12,8.

γ-Paracatol $C_{28}H_{40}O_2$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele der Para-Cotorinde (JOBST, HESSE). — Flüssig. Siedep.: 240—242°. Spec. Gew. = 0,9650 bei 15°. $[\alpha]_D$ = — 0,52°. Verhält sich im Uebrigen ganz wie β-Paracatol.

XXII. Thiophenole $C_nH_{2n-6}S$ und Sulfide.

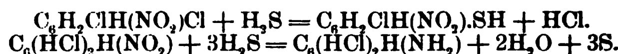
Die Phenole gehen beim Behandeln mit P_2S_5 in Thiophenole über (KEKULÉ, *Z.* 1867, 193). Die Reaktion ist aber keine glatte, denn es entsehen gleichzeitig Sulfide und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Glatter erfolgt die Bildung der Thiophenole durch Reduktion der Sulfonsäurechloride mit Zink und verd. Schwefelsäure (VOGT, *A.* 119, 142). $C_6H_5.SO_2Cl + 6H = C_6H_5.SH + 2H_2O + HCl$. — Man stellt zu diesem Zweck zunächst, aus dem Sulfonsäurechlorid und Zinkstaub, ein sulfinsaures Zinksalz dar und trägt dieses, unter Abkühlen (vrgl. S. 1056), in ein Gemisch von Zink und Salzsäure ein. Man erhält Thiophenol gemengt mit Disulfid. Durch Zinkstaub führt man nun Letzteres in Thiophenolzink über, säuert mit HCl an nnd destillirt im Dampfstrome (OTTO, *B.* 10, 940).

Die Thiophenole sind übelriechende, meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten oder krystallisirte Körper. Sie sind unlöslich in Wasser und schwerer als Wasser. Der Wasserstoff des HS-Restes kann leicht durch Metalle, besonders schwere Metalle, vertreten werden. Die Salze der schweren Metalle sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Durch gelinde Oxydationsmittel — und ebenso durch Vitriolöl — werden die Thiophenole in Sulfide und Disulfide übergeführt. $2C_6H_5(SH) + H_2SO_4 = (C_6H_5)_2S_2 + H_2O + SO_2$. Die Lösung eines Thiophenols in alkoholischem Ammoniak geht schon beim Stehen an der Luft rasch in Disulfid über. Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure werden die Disulfide wieder zu Thiophenole reducirt.

Die Sulfide R_2S werden durch Chromsäuregemisch in Sulfone R_2SO_2 übergeführt. Die Disulfide gehen beim Behandeln mit conc. Salpetersäure in Sulfonsäuren über. Thiophenole und Sulfide können durch direkte Anlagerung von Schwefel an die Carbüre C_nH_{2n-6} dargestellt werden, indem man Letztere, in Gegenwart von Chloraluminium,

mit Schwefel auf 75—80° erhitzt (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 31, 464). $C_6H_6 + S = C_6H_5(SH$ und $2C_6H_6 + S_2 = (C_6H_5)_2S + H_2S$.

Substituirte Thiophenole erhält man dnrch Reduktion der substituirten Sulfonsäur chloride. $C_6H_4Cl.SO_2Cl + H_6 = C_6H_4Cl.SH + 2H_2O + HCl$. Ein anderes Verfahren ihr Bildung besteht im Behandeln von Chlor- oder Bromnitroderivaten der Kohlenwasse stoffe mit alkoholischem Schwefelkalium (oder Schwefelammonium). Befindet sich näm lich eine Nitrogruppe in unmittelbarer Nähe eines Chlor-, Brom-Jodatomes, oder eine anderen Nitrogruppe, so wirkt — sobald im Ganzen drei Atome Wasserstoff im Benzol kern durch negative Radikale oder Elemente vertreten sind — der Schwefelwasserstof nicht reducirend, sondern substituirend ein (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 75).



$$C_6H_2ClH(NO_2)Cl + H_2S = C_6H_2ClH(NO_2).SH + HCl.$$
$$C_6(HCl)_2H(NO_2) + 3H_2S = C_6(HCl)_2H(NH_2) + 2H_2O + 3S.$$

Amidothiophenole werden durch Behandeln der Säurechloride $C_nH_{2n-8}(NO_2).SO_2Cl$ mi Zinn und Salzsäure bereitet. Die o-Amidothiophenole zeichnen sich durch die Leichtig keit aus mit der sie, wie die o-Amidophenole, in Anhydroverbindungen übergehen.



$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{SH} + CH_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{NH.CHO}_{SH} + H_2O = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CH + 2H_2O.$$

1. Thiophenol (Phenylsulfhydrat, Benzolsulfhydrat) $C_6H_5.SH$. *Bildung.* Be der trocknen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium, neben Benzol, Phenylsulfi und Sulfobenzid (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194; STENHOUSE, *A.* 149, 248). Setzt man Zink staub zu einem heifsem Gemisch von Benzol und Chlorschwefel SCl, so tritt eine leb hafte Reaktion ein. Beim Destilliren des Produktes gehen Thiophenol, Phenylsulfid und Phenylensulfid $(C_6H_4)_2S_2$ über (SCHMIDT, *B.* 11, 1173). — Lauchartig riechend Flüssigkeit. Siedep.: 172,5° (STENHOUSE). Spec. Gew. = 1,078 bei 24° (VOGT). Unlös lich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Erzeugt auf der Hau ein Brennen. Die Lösung von Thiophenol in Vitriolöl wird beim Erhitzen kirschroth und dann blau (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 321) (Ebenso verhält sich Phenyldisulfid, abe nicht Merkaptan $C_2H_5.SH$ und Phenylsenföl). Geht durch Oxydationsmittel, sowi durch SO_3HCl und Benzolsulfonsäure, in Phenyldisulfid über. Mit Chloracetyl erhäl man einen Essigester; bei längerem Kochen mit Chlorbenzoyl wird aber nur Phenyl disulfid gebildet (MICHLER, *A.* 176, 180). Beim Erhitzen mit Aetzkali entsteht Pheno (RODERBURG, *B.* 6, 669).

$Hg(C_6H_5S)_2$. Farblose, haarfeine Nädelchen (aus absolutem Alkohol) (VOIGT); — $C_6H_5S.HgCl$ *Darstellung.* Durch Mischen alkoholischer Lösungen von Thiophenol und $HgCl_2$ (V.). — Blättchen. — $Pb(C_6H_5S)_2$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (V.). Zerfällt bei der Destil lation in PbS und Phenylsulfid. — Das Kupfersalz ist ein blassgelber Niederschlag, der a feuchter Luft in CuO und Phenyldisulfid übergeht. — $Ag.C_6H_5S$. Blassgelber, krystallinische Niederschlag.

Aethyläther $C_8H_{10}S = C_2H_5S.C_6H_5$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und C_2H_5 bei 120° (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 457). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 204° bei 743,5 mm. Spec. Gew. = 1,0315 bei 10°.

Aethylenäther $C_{14}H_{14}S_2 = C_2H_4(S.C_6H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 65°. Verbindet sich direkt mit Brom zu der in Nadeln krystallisirenden Verbindung $C_2H_4(S.C_6H_5)_2Br$ (EWERLÖF, *B.* 4, 717).

Orthothioameisensaurer Phenyäther $C_{19}H_{16}S_3 = CH(SC_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Kochen einer wässrigen Lösung von Natriumthiophenol mit Chloroform (GABRIEL, *B.* 10, 185). — Kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 39,5°. Löslich in Aether, Benzol, Ei essig, CS_2. Wird von Natronlauge bei 120° nicht verändert. Spaltet sich, beim E hitzen mit rauchender Salzsäure, im Rohr auf 100°, in Thiophenol und Ameisensäur Mit Salpetersäure, Chromsäure, Brom oder $KMnO_4$ entsteht Phenyldisulfid.

Acetat $C_8H_8SO = C_2H_3O.SC_6H_5$. *Bildung.* Aus Thiophenol und Chloracet (MICHLER, *A.* 176, 177). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 228—230°. Unlösli in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen scheiden, bei längere Stehen an der Luft, Phenyldisulfid aus. Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge Thiophenol und Essigsäure.

Phenylthioglykolsäure $C_8H_8SO_2 = C_6H_5S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintrag von Chloressigester in eine Lösung von Natriumthiophenol in absoluten Alkohol entste der Aethylester der Phenylthioglykolsäure. Man zerlegt denselben durch alkoholisch Kali (CLAËSSON, *Bl.* 23, 441). — Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 43,5° (CL.); 61—((GABRIEL, *B.* 12, 1639). Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtig Wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in heifsem. In jedem Verhältniss mit Alkol

nd Aether mischbar. Sehr beständig. Die Salze sind meist wenig löslich oder unlöslich in Wasser. Sie fangen bei 200° an sich zu zersetzen. Das Kaliumsalz kann ohne Zersetzung mit Kali geschmolzen werden.

Salze: CLAESSON. — NaĀ. — K.Ā. Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. — Mg.$Ā_2$ + $3H_2O$. — Ca.$Ā_2$. — Ba.$Ā_2$. — Zn.$Ā_2$ + $2H_2O$. — Cd.$Ā_2$ + H_2O. — Pb.$Ā_2$. Amorpher Niederschlag. Schmilzt bei 60°. — Mn.$Ā_2$ + $5H_2O$. — Cu.$Ā_2$. Grüner Niederschlag. Sehr unbeständig. — Ag.Ā + H_2O. Weißer, krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_7SO_2$. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 276—278°. Spec. Gew. = 1,136 bei 4°, = 1,1269 bei 15° (Cl.).

Amid $C_8H_9NSO = C_6H_5S.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung*. Aus dem Aethylester und Ammoniak. — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, sehr wenig in Aether (Cl.).

Phenylmercaptursäure $C_{11}H_{13}NSO_3$. *Bildung*. Beim Behandeln von Bromphenylmercaptursäure (s. u.) mit Natriumamalgam (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 335). — Glänzende Tetraëder und Oktaëder. Schmelzp.: 142—143°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem und in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sehr leicht in Essigsäure und Phenylcystin. Starke Säure. — $Ba(C_{11}H_{12}NSO_3)_2$ + $3H_2O$. Nadeln. — Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt.

Phenylcystin $C_9H_{11}NSO_2 = \frac{C_6H_5S}{CH_3}\rangle C\langle\frac{NH_2}{CO_2H}$. *Bildung*. Beim Kochen von Phenylmercaptursäure mit verd. Schwefelsäure (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 337). — Blättchen (aus Ammoniak); verlängerte, sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 160° ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit Natronlauge wird Thiophenol gebildet. — Das Kupfersalz ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und Ammoniak.

Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$. *Bildung*. Aus dem Chlorid der Chlorbenzolsulfonsäure mit Zink und verd. H_2SO_4 (OTTO, *A.* 143, 109). — Vierseitige, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 53—54°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Benzol, Aether und heißem Alkohol. — $Pb(C_6H_4Cl.S)_2$. Citronengelber Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser oder Alkohol.

p-Chlorphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}ClNSO_3$ (s. S. 788). Das Spaltungsprodukt $C_9H_{10}ClNSO_2$ dieser Säure bezeichnen BAUMANN u. PREUSSE (*H.* 5, 309) als Chlorphenylcystin.

p-Bromthiophenol p-$C_6H_4Br.SH$. *Bildung*. Aus dem Chlorid der Brombenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 327). Beim Kochen von Bromphenylmercaptursäure oder Bromphenylcystin mit Natronlauge (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 319). — Naphtalinähnliche Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 75° (H., A.); Siedep.: 230—231° (B., P.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Aether und $CHCl_3$; in kaltem Alkohol, schwerer als in heißem. Oxydirt sich leicht an der Luft. Die Lösung in Vitriolöl wird bei 120—125° grün und darüber hinaus indigblau; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung sofort. Bei anhaltendem Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entsteht Thiophenol. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Bleizucker einen gelben, amorphen Niederschlag.

Bromphenylthioglykolsäure $C_8H_7BrSO_2 = C_6H_4Br.S.CH_2.CO_2H$. *Darstellung*. Man versetzt eine ätherische Lösung von phenylthioglycolsaurem Aethylester mit (2 At.) Brom, gelöst in CS_2. Der Aether nnd CS_2 werden abdestillirt und der Rückstand durch alkoholisches Kali verseift (CLAESSON, *Bl.* 23, 444). — Wenig lösliche Nadeln. Schmelzp.: 112°.

p-Bromphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}BrNSO_3$ (s. S. 788). Diese Säure findet sich im Harn in Form einer complicirten Verbindung. Frischer Harn enthält nur wenig freie Bromphenylmercaptursäure. Säuert man den Harn stark mit HCl an, so wird nach einiger Zeit, die Hauptmenge dieser Säure gefällt (Darstellung von Bromphenylmercaptursäure) (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 309). — Das Spaltungsprodukt $C_9H_{10}BrNSO_2$ dieser Säure durch H_2SO_4 bezeichnen B. und P. als Bromphenylcystin.

Salze: BAUMANN, PREUSSE. — $NH_4.C_{11}H_{11}BrSNO_3$. Prismen, löslich in 34—35 Thln. kalten Wassers. — Mg.$Ā_2$ + $9H_2O$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Seideglänzende Nadeln; löslich in 50 Thln. kaltem und in 15 Thln. heißem Wasser.

Bromphenylcystin $C_9H_{10}BrNSO_2 = \frac{C_6H_4Br.S}{CO_2H}\rangle C\langle\frac{NH_2}{CH_3}$ (s. S. 788). Verbindet sich auch mit Basen. Löst sich leicht in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch CO_2 gefällt. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge (von 5—6%) in NH_3, Bromthiophenol und Brenztraubensäure. $C_9H_{10}BrNSO_2 + H_2O = NH_3 + C_6H_4Br.SH + C_3H_4O_3$. Bei der

Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Bromphenylcystin entstehen NH_3, HBr, Thiophenol und Gährungsmilchsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid glatt in H_2O und Bromphenylcystoïn. — $Cu(C_9H_9BrNSO_2)_2$. Blauer, krystallinischer Niederschlag. — $C_9H_{10}BrNSO_2.HCl$. Lange, dicke Nadeln oder Säulen. Wird durch Wasser völlig zerlegt.

Bromphenylcystoïn $C_9H_8BrNSO = \frac{C_6H_4BrS}{CH_3}\rangle C\langle\frac{NH}{CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromphenylmercaptursäure oder Bromphenylcystin mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BAUMANN, PREUSSE). Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Säuren und Alkalien, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3, Bromthiophenol und Brenztraubensäure.

m-Dinitrothiophenol $C_6H_4N_2O_4S = C_6H_3(NO_2)_2.SH$ ($SH : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus α-Chlordinitrobenzol und alkoholischem Schwefelwasserstoffanilin (WILLGERODT, *B.* 9, 978); beim Kochen von α-Chlordinitrobenzol mit Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$ und Alkohol (90%) (WILLGERODT, *B.* 10, 1686). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 275—280°. Schwer löslich in Alkohol.

Chlornitrothiophenol $C_6H_4ClNSO_2 = C_6H_3Cl(NO_2).SH$. 1. Nitro-m-Chlorthiophenol ($SH : Cl : NO_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Aus Chlor-o-Dinitrobenzol ($NO_2 : Cl : NO_2 = 1:3:6$) und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 82). $C_6H_3Cl(NO_2)_2 + KHS = C_6H_3Cl(NO_2).SH + KNO_2$. — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure von 90%). Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, schwer in Essigsäure (von 90%), sehr schwer in Alkohol. Fast unlöslich in CS_2.

2. Nitro-p-Chlorthiophenol ($SH : NO_2 : Cl = 1:2:4$). *Bildung.* Aus p-Dichlor-Nitrobenzol und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 79). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 212—213°. Schwer löslich in Alkohol, CS_2, Ligroïn.

Uebergiefst man dieses Chlornitrothiophenol mit Alkohol und Ammoniak und leitet H_2S ein, so entsteht ein Körper $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3 = (SH.C_6H_3Cl.NH)_2S$, den man durch Waschen mit CS_2 vom beigemengten Schwefel befreit und dann aus Eisessig umkrystallisirt. — Der Körper bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 147° und löst sich ziemlich leicht in Essigsäure (von 90%), schwer in Alkohol und gar nicht in CS_2. Er verbindet sich mit 2 Mol. Salzsäure. — Erhitzt man den Körper $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3$ mit mäfsig starker Salpetersäure, so tritt eine lebhafte Oxydation und Bildung von Schwefelsäure ein. Bei der Destillation des Produktes mit Wasser verflüchtigen sich Nadeln $C_6H_3ClN_2S = C_6H_3Cl\langle\frac{N}{S}\rangle N$. Diese Nadeln schmelzen bei 103,5° und lösen sich leicht in Ligroïn, CS_2, Alkohol, Benzol (BEILSTEIN, KURBATOW).

Amidothiophenol $C_6H_7NS = C_6H_4(NH_2).SH$. 1. o-Amidothiophenol. *Bildung.* Aus dem Chlorid der o-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 13, 20). Beim Kochen von Benzanilid $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ mit Schwefel entsteht das Anhydroderivat $C_6H_4\langle\frac{N}{S}\rangle C.C_6H_5$, welches beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Amidothiophenol zerfällt (HOFMANN, *B.* 12, 2363). — *Darstellung.* Man erhitzt 15—20 Min. lang 1 Thl. Oxalamidothiophenol mit 3 Thln. Kalihydrat auf 200°, neutralisirt das Produkt mit HCl und destillirt das abgeschiedene Amidothiophenol (HOFMANN, *B.* 13, 1230). — Nadeln. Schmelzp.: 26°. Siedep.: 234°. Zerfällt beim Erhitzen mit HJ in Anilin und H_2S. Absorbirt in alkoholischer Lösung leicht Cyan und liefert Oxalamidothiophenol $C_6H_4(NS)C.C(NS)C_6H_4$. Geht durch Oxydationsmittel ($FeCl_3$ ...) leicht in das Disulfid $(S.C_6H_4.NH_2)_2$ über. Beim Behandeln mit Säurechloriden entstehen Anhydrobasen:

$$NH_2.C_6H_4.SH + C_7H_5O.Cl = NH(C_7H_5O).C_6H_4SH + HCl = C_6H_4\langle\frac{N}{S}\rangle C.C_6H_5 + H_2O$$

— HCl; ebenso beim Kochen mit Säuren: $NH_2.C_6H_4.SH + CHO.OH = 2H_2O + C_6H_4(NS).CH$ und beim Erhitzen mit Aldehyden oder Nitrilen.

2. m-Amidothiophenol. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure (GLUTZ, SCHRANK, *J. pr.* [2] 2, 224). — Oelig. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht ein amorpher, orangerother Körper $C_6H_4(OH)(SH)$ mit sauren Eigenschaften. — $C_6H_7NS.HCl$. Krystallwarzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzp.: [illegible] (BIEDERMANN, *B.* 8, 1675). Sublimirbar. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Platinchlorid einen gelben, pulvrigen Niederschlag $(C_6H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$ [illegible] B.

Chloramidothiophenol $C_6H_6ClNS = C_6H_3Cl(NH_2).SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der m-Chlornitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (ALLERT, *B.* 14, 1435). — Schmelzp.: [illegible]. Aus dem Verhalten des salzsauren Salzes gegen Säuren und Säure-

e folgt, dass in diesem Chloramidothiophenol die Gruppen NH_2 und SH nicht einander gelagert sind. — $C_6H_6ClNS.HCl$. Fleischfarbene Nadeln, die bei 100° alle re verlieren.

nenylsulfid $C_{12}H_{10}S = (C_6H_5)_2S$. *Bildung.* Bei der Destillation von benzolsulfem Natrium (STENHOUSE, *A.* 140, 288). Aus Phenol und P_2S_5 (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194). r Destillation von Thiophenolblei (KEKULÉ) $(C_6H_5S)_2Pb = (C_6H_5)_2S + PbS$. Aus ilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$ und Aethylnitrit (KRAFFT, *B.* 7, 385). — *Darstellung.* Man elt benzolsulfonsaures Natrium mit P_2S_5 und rektificirt das Produkt über pulverförmigem (SPRING, KRAFFT, *B.* 7, 385). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 272,5°; Gew. = 1,119 (STENHOUSE). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem l, in allen Verhältnissen mit Aether, CS_2, Benzol mischbar. Die alkoholische r wird nicht gefällt durch $AgNO_3$, $HgCl_2$; mit $PtCl_4$ entsteht ein schwacher Nieder- Wird von Oxydationsmitteln (starker Salpetersäure) in Sulfobenzid $(C_6H_5)_2SO_2$ führt. Leitet man Phenylsulfid durch eine glühende Röhre, so entsteht Diphelfid $(C_6H_4)_2S$, neben Wasserstoff, H_2S, Benzol und einem oberhalb 330° siedenden r $C_{18}H_{12}S$ (?), der aus Eisessig in Nadeln krystallisirt und bei 197° schmilzt (GRAEBE, , 186).

ichlorphenylsulfid $C_{12}H_8Cl_2S = (C_6H_4Cl)_2S$. *Bildung.* Beim Chloriren von sulfid. Aus Thioanilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$ durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor FT, *B.* 7, 1165). — Schmelzp.: 88—89°.

bromphenylsulfid $(C_6H_4Br)_2S$. *Bildung.* Aus Phenylsulfid und Brom. Aus ilin durch Austausch von NH_2 gegen Brom (KRAFFT). — Blättchen. Schmelz- 109—110°.

jodphenylsulfid $(C_6H_4J)_2S$. *Bildung.* Aus Phenylsulfid mit Jod und Jodsäure. hioanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KRAFFT). — Schmelzp.: 138—139°.

initrophenylsulfid $C_{12}H_6N_4SO_8 = [C_6H_3(NO_2)_2]_2S$. 1. m-Dinitrophenylsulfid (S: O_2 = 1:2:4). *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 50°) und alkoholischem oder Schwefelammonium (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 77). — Gelbe Nadeln isessig). Schmelzp.: 193°. Fast unlöslich in Alkohol, Benzol, CS_2; schwer löslich ssig, leicht in conc. Salpetersäure. Geht bei der Oxydation in Dinitrosulfon über. in isomeres (?) Dinitrophenylsulfid entsteht beim Erhitzen von Bromdinitro- (Schmelzp.: 87°, aus o-Dibrombenzol bereitet) mit Rhodanammonium und wässrigem l bei 160° (AUSTEN, *B.* 8, 1184).

ichlordinitrophenylsulfid $C_{12}H_6Cl_2N_2O_4 = (C_6H_3Cl.NO_2)_2S$ (S : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4). *ng.* Aus p-Dichlornitrobenzol und alkoholischem KS (BEILSTEIN, KURBATOW, , 79). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Essigsäure von 90%). Schmelzp.: 149—150°. löslich in Benzol, schwer in Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol.

iamidophenylsulfid (Thioanilin) $C_{12}H_{12}N_2S = (C_6H_4.NH_2)_2S$. *Bildung.* Beim en von Anilin mit Schwefel. $2C_6H_5.NH_2 + S_2 = (C_6H_4.NH_2)_2S + H_2S$ (MERZ, WEITH, 34). Aus Phenylsulfid durch Nitriren und Reduktion des gebildeten Dinitrophenyl- $(C_6H_4.NO_2)_2S$ (KRAFFT, *B.* 7, 384). Bei der Einwirkung von Chlorschwefel oder chwefel auf Anilin entsteht nur wenig Thioanilin (SCHMIDT, *B.* 11, 1168). — *Darng.* Man erhitzt (2 Mol.) Anilin mit (1 At.) Schwefel auf 150—160° und fügt allmählich üssige Bleiglätte hinzu. Das Produkt wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abde- , der Rückstand, zur Entfernung des Anilins, mit Wasser destillirt und dann mit verd. usgezogen. Die salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und ckstand mit viel Wasser übergossen. Aus der wässrigen Lösung entfernt man durch wenig ein Harz, dann fällt man das Thioanilin durch Natron völlig aus, löst es in Aetheralkohol hlägt durch verd. H_2SO_4 Thioanilinsulfat nieder (MERZ, WEITH). — Lange, dünne n (aus Wasser). Geruchlos. Schmelzp.: 105°. Zerfällt bei der Destillation in , Schwefel u. s. w. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, leicht in geist, Aether und heifsem Benzol. Wird von conc. HCl und alkoholischem Kali 0° nicht angegriffen. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Salpetersäure wirkt Erwärmen sehr heftig ein und erzeugt Schwefelsäure und Pikrinsäure. Mit Aethyl- entsteht Phenylsulfid. Zweisäurige Base. Die Salze reagiren sauer. — Erwärmt hre Lösung mit Eisenchlorid, so tritt sehr rasch eine intensiv blaue bis blauviolette ng ein. Beim Erwärmen von Thioanilin mit conc. H_2SO_4 färbt sich die Lösung dann violett. Gießt man die blaue Lösung in Wasser, so nimmt sie eine rothe an. (Empfindliche Reaktionen, M., W.).

alze: MERZ, WEITH. — $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in , kaum löslich in Aether, Weingeist, kalter conc. Salzsäure. — $C_{12}H_{12}N_2S.HCl + 2H_2O$; $H_{12}N_2S.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, blättrig-krystallinische Fällung. — $C_{12}H_{12}N_2S.H_2SO_4 + H_2O$.

Nadeln oder Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol; — $(C_{12}H_{12}N_2S)_2.H_2SO_4 + H_2O$. — Oxalat $C_{12}H_{12}N_2S.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln, wenig löslich in heifsem Wasser.

Diacetylthioanilin $C_{16}H_{16}N_2O_2S = S(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Thioanilin mit Eisessig. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213,5—215°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether, kaum in Wasser. Wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 verseift (MERZ, WEITH).

Thiosulfocarbanilid. *Bildung.* Beim Kochen von Thioanilin mit Alkohol und CS_2 entweicht H_2S, und es scheidet sich ein mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löst und wahrscheinlich aus einem Gemenge von $CS(NH.C_6H_4.S.C_6H_4.NH_2)_2$ und $CS(NH.C_6H_4.S.C_6H_4.NH)_2.CS$ besteht (MERZ, WEITH).

Thiosulfanilin $C_{24}H_{22}N_4S_3 = S[C_6H_3(NH_2).S.C_6H_4.NH_2]_2$. *Bildung.* Harziges Nebenprodukt bei der Bildung von Thioanilin durch Kochen von Anilin mit Schwefel (MERZ, WEITH, *B.* 4, 391). — Helle Flocken. Schmilzt gegen 100°. Löslich in Alkohol und in conc. Salzsäure, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Oxyphenylsulfid $C_{12}H_{10}SO_2 = (OH.C_6H_4)_2S$. *Bildung.* Durch Behandeln von Thioanilin mit salpetriger Säure (KRAFFT, *B.* 7, 1165). — Blättchen. Schmelzp.: 143—144°.

Phenylsulfidsulfonsäure $(SO_3H.C_6H_4)_2S$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Phenylsulfid in rauchender Schwefelsäure (KRAFFT). — Die Salze krystallisiren gut.

Phenyldisulfid $C_{12}H_{10}S_2 = (C_6H_5)_2S_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiophenol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (VOGT, *A.* 119, 148) oder besser mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,11—1,12) (OTTO, *A.* 143, 213). Beim Oxydiren von Thiophenol mit Chromsäuregemisch (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194). Eine mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung von Thiophenol oxydirt sich an der Luft rasch zu Phenyldisulfid. Phenyldisulfid entsteht ferner bei der Einwirkung von conc. H_2SO_4 auf Thiophenol (STENHOUSE, *A.* 149, 250) oder von $SO_3.HCl$ (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065). $2C_6H_5.SH + SO_3.HCl = (C_6H_5)_2S_2 + SO_2 + HCl$. Bei der Destillation von Thiophenolquecksilber (OTTO, DREHER, *A.* 154, 178). $(C_6H_5S)_2Hg = (C_6H_5)_2S_2 + Hg$ (Thiophenolblei zerfällt in Phenylsulfid und PbS). Aus Natriumthiophenol und Jod (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 330). $2C_6H_5.SNa + 2J = (C_6H_5)_2S_2 + 2NaJ$. Beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit 3 Mol. Thiophenol auf 110° (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1589). $C_6H_5.SO_2H + 3C_6H_5.SH = 2(C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O$. Daraus erklärt sich, warum beim Behandeln von sulfinsauren Salzen mit Wasserstoff, in der Hitze, nur Disulfide entstehen, während bei gewöhnlicher Temperatur die Sulfinsäuren zu Thiophenolen reducirt werden. — Aus Thiophenol und PCl_5 (VOGT). — Nadeln. Schmelzp.: 60—61°. Siedep.: 310° (GRAEBE, *A.* 174, 189). Zerfällt bei längerem Kochen in Schwefel und Phenylsulfid. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, CS_2, Benzol. Geht durch Zink und verdünnte Schwefelsäure oder durch Zinkstaub oder durch HJ und rothen Phosphor in Thiophenol über. Wird von conc. Salpetersäure zu Benzolsulfonsäure $C_6H_5.SO_3H$ oxydirt. Trocknes Chlor wirkt substituirend, mit feuchtem Chlor entsteht Benzolsulfonsäurechlorid (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1637). Alkoholisches Kali erzeugt Thiophenol und Benzolsulfinsäure. $2(C_6H_5)_2S_2 + 4KOH = 3C_6H_5.SK + C_6H_5.SO_2K + 2H_2O$.

Bromid $(C_6H_5)_2S_2.Br_2$. Phenyldisulfid verbindet sich lebhaft mit Brom (WHEELER, *Z.* 1867, 436). — Blättchen. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol.

Dichlorphenyldisulfid $(C_6H_4Cl)_2S_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12) (OTTO, *A.* 143, 111). — Grofse, dünne, sechsseitige Tafeln. Geruchlos. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. Wird durch Zink und verd. H_2SO_4 zu Chlorthiophenol reducirt.

p-**Dibromphenyldisulfid** $(C_6H_4Br)_2S_2$. *Bildung.* Beim Oxydiren von p-Bromthiophenol an der Luft (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 328). — Blättchen. Schmelzp.: 93,5°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Verhält sich gegen Vitriolöl wie p-Bromthiophenol (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 320).

Diamidophenyldisulfid $C_{12}H_{12}N_2S_2 = (S.C_6H_4.NH_2)_2$. 1. o-Diamidophenyldisulfid. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Amidothiophenol an der Luft oder rascher in salzsaurer Lösung mit $FeCl_3$ (HOFMANN, *B.* 12, 2363). — Blättchen. Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Basisch. H_2S, in die warme salzsaure Lösung geleitet, scheidet Schwefel aus und bildet Amidothiophenol. — Das salzsaure Salz bildet Blättchen und löst sich sehr schwer in salzsäurehaltigem Wasser.

2. p-Diamidophenylsulfid. (Pseudodithioanilin). *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetanilid mit Chlorschwefel auf 100° entstehen Dithioacetanilid und Trithioacetanilid.

as der Lösung des Produktes in Eisessig krystallisirt zunächst das schwerer lösliche Dithioacetanilid aus. Das Dithioacetanilid zerlegt man durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 (SCHMIDT, *B.* 11, 1171). — Lange, dünne, grünliche Nadeln (aus viel siedendem Wasser). Schmelzp.: 78—79°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Benzol, CS_2, Ligroïn. Zweisäurige Base. — $C_{12}H_{12}N_2S_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Sehr feine, kleine Nadeln.

Dithiodimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2S_2 = S_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Dimethylanilin und Chlorschwefel (HANNIMANN, *B.* 10, 403). — Krystalle. Fast indifferent. Geht beim Behandeln mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Eisenchlorid über in Dioxydimethylanilin $O_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (s. Phenyläther S. 1005).

Dithioacetanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2S_2 = S_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Siehe Diamidophenyldisulfid. — Undeutliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 215—217°. Löst sich nur in Eisessig und in siedendem Alkohol.

Dithioanilin (?) $C_{12}H_{10}N_2S_2 = S_2(NH_2.C_6H_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig Amidothiophenol (Thioanilin), bei der Einwirkung von Bromschwefel auf eine Lösung von Anilin in Benzol (SCHMIDT, *B.* 11, 1169). — Harzig. Löst sich in conc. Salzsäure.

Trithioacetanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2S_3 = S_3(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Siehe Amidophenyldisulfid. — Kleine Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 213—214°. Löst sich nur in Alkohol und Eisessig. Wird bei längerem Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure verseift. Das freie Trithioanilin scheint ein Harz zu sein.

Thiobenzolsulfonsäure-Phenylester (Oxyphenyldisulfür) $C_{12}H_{10}S_2O_2 = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Wasser auf 130° (OTTO, *A.* 145, 318). $3C_6H_5.SO_2H = C_6H_5SO_2.SC_6H_5 + C_6H_5.SO_3H + H_2O$. Dieselbe Reaktion erfolgt auch schon beim raschen Einkochen einer wässrigen Lösung von Benzolsulfinsäure und beim Behandeln des Natriumsalzes der Sulfinsäure mit conc. Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid. Eine kleine Menge der Verbindung wird auch bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf Thiophenol gebildet (OTTO, PAULY, *B.* 9, 1640; 10, 2181). — Lange vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 45° (OTTO, PAULY). Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, heißem Benzol und Alkohol. Wird von Zink und Schwefelsäure in Thiophenol übergeführt. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Benzolsulfonsäure, Benzolsulfinsäure und Phenyldisulfid. $(C_6H_5)SO_2.SC_6H_5 + H_2O = C_6H_5.SO_3H + C_6H_5.SO_2H + (C_6H_5)_2S_2$. — Chamäleonlösung oxydirt zu Benzolsulfonsäure (OTTO, PAULY, *B.* 11, 2071). Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub tritt Bildung von Benzolsulfinsäure und Thiophenol ein. $2(C_6H_5)_2S_2O_2 + Zn = (C_6H_5SO_2)_2Zn + (C_6H_5.S)_2Zn$. Das Umgekehrte dieser Reaktion — eine Synthese des thiosulfonsauren Phenyls aus Benzolsulfinsäure und Thiophenol — ist bis jetzt nicht geglückt. Es setzen sich Benzolsulfonsäurechlorid und Thiophenolsalz um nach der Gleichung: $2C_6H_5.SO_2Cl + 2(C_6H_5S)_2Pb = PbCl_2 + (C_6H_5.SO_2)_2Pb + 2(C_6H_5)_2S_2$ (O., P., *B.* 10, 2183). — Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Thiophenol und thiosulfonsaurem Phenyl entstehen Benzolsulfinsäure und Phenyldisulfid. $(C_6H_5)_2S_2O_2 + C_6H_5.SH = C_6H_5.SO_2H) + (C_6H_5)_2S_2$ (P., O., *B.* 10, 2184; 11, 2071). Mit Zinkthiophenol erfolgt diese Umsetzung in alkoholischer Lösung schon in der Kälte: $2(C_6H_5)_2S_2O_2 + (C_6H_5S)_2Zn = (C_6H_5.SO_2)_2Zn + 2(C_6H_5)_2S_2$.

Bromid $(C_{12}H_{10}S_2O_2)_2.Br_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Phenyldisulfoxyd mit Bromwasser (OTTO, *A.* 145, 319; 149, 110). — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Aether. Zerfällt beim Auflösen in heißem, conc. Ammoniak in Benzolsulfonsäureamid und Phenyldisulfid. $(C_{12}H_{10}S_2O_2)_2Br_2 + 2NH_3 = 2C_6H_5.SO_2.NH_2 + 2(C_6H_5)_2S_2 + 2HBr$.

Trichlorbenzolsulfonsäure-Chlorthiophenolester (Chlorphenyldisulfoxyd) $C_{12}H_8Cl_2S_2O_2 = C_6H_4Cl.SO_2.S.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_4Cl.SO_2H$ mit Wasser auf 130° (OTTO, *A.* 145, 323). — Kleine, vierseitige, rhombische Säulen (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in Aether, Benzol und heißem Weingeist. Schmelzp.: 136—138°. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Chlorthiophenol $C_6H_4Cl(SH)$ reducirt.

Thiokresole $C_7H_8S = CH_3.C_6H_4.SH$.

1. **Thio-o-Kresol.** *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Brom-o-Toluolsulfonsäure wird durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure p-Brom-o-Thiokresol dargestellt und Letzteres Wochen lang, in kalter alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam behandelt (HÜBNER, POST, *A.* 169, 30). — Blätter. Schmelzp.: 15°; Siedep.: 188°. — $(C_7H_7S)_2Pb$. Ziegelrother Niederschlag.

p-Amido-o-Thiokresol $C_7H_9NS = NH_2.C_7H_6.SH.(CH_3 : NH_2 : SH = 1:4:2)$. *Bil-*

dung. Aus dem Chlorid der p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsä (HESS, *B.* 14, 488). — Schmelzp.: 42°. Riecht schwach mercaptanartig. Löslich in Alkoh Aether, Alkalien und Säuren. Oxydirt sich langsam an der Luft, schneller beim Koch mit Eisenchlorid und Salzsäure zu Amidotolyldisulfid. — $C_7H_9NS.HCl$. Prismen oder sed seitige Tafeln.

Acetat $C_9H_{11}NSO = NH(C_2H_3O).C_7H_6.SH$. *Darstellung.* Aus Amidothiokres und Essigsäureanhydrid. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Unlösli in Salzsäure.

Ein isomeres o-**Amido-o-Thiokresol** (?) entsteht durch Reduktion des Chlorid (Schmelzp.: 36°) der zweiten o-Nitrotoluolsulfonsäure (HESS). — Flüssig. Wird von Eise chlorid nicht oxydirt. — $C_7H_9NS.HCl + H_2O$. Sechsseitige Tafeln.

2. **Thio-m-Kresol.** *Bildung.* Aus m-Toluolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Sal säure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 51). — Bleibt bei —10° flüssig. Verflüchtigt sich m Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol.

o-**Brom-m-Thiokresol** $CH_3.C_6H_3Br.SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der o-Brom m-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 41). — Nicht u zersetzt siedende Flüssigkeit. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol.

p-**Amido-m-Thiokresol** $C_7H_9NS = CH_3.C_6H_3(NH_2).SH(CH_3 : NH_2 : SH = 1:4:3$ *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Toluidin-m-Sulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HES *B.* 14, 492). — Dickflüssiges Oel. Oxydirt sich langsam an der Luft. Liefert beim Koche mit organischen Säuren Anhydrobasen. — $C_7H_9NS.HCl$. Nadeln.

Tolyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (CH_3.C_6H_4)_2S_2$. *Bildung.* Aus m-Thiokresol und ver Salpetersäure (HÜBNER, POST). — Bleibt bei —22° flüssig. Siedet unter Zersetzung.

o-**Dibromtolyldisulfid** $(CH_3.C_6H_3Br)_2S_2$. *Bildung.* Aus o-Brom-m-Thiokresol un verd. HNO_3 (POST, HÜBNER). — Lange Nadeln (aus einem Gemisch von Alkohol un Xylol). Schmelzp.: 76—78°. In Alkohol wenig löslich.

3. **Thio-p-Kresol.** *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Toluolsulfonsäure mit Zink un verd. H_2SO_4 (JAWORSKY, *Z.* 1865, 222). — Grofse Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 43 Siedep.: 188°. Krystallisirt sehr leicht. Löst sich leicht in Aether, schwerer in Alkoho Löst sich beim Erwärmen in conc. H_2SO_4 mit blauer Farbe (Unterschied vom isomere Benzylmercaptan) (MÄRCKER, *A.* 136, 79). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1, zu Toluoldisulfoxyd $C_7H_7.SO_2.S.C_7H_7$ (s. unten) und Toluolsulfonsäure, resp. Nitr toluolsulfonsäure oxydirt. — $Hg(C_7H_7S)_2$. Blätter; — $C_7H_7S.HgCl$. Blättchen (MÄRCKE

Aethyläther $C_9H_{12}S = C_2H_5.SC_7H_7$. *Darstellung.* Aus $(C_7H_7.S)_2Zn$ und Bromäth (OTTO, *B.* 13, 1277). — Flüssig. Siedep.: 220—221°. Spec. Gew. = 1,0016 bei 17,5°.

o-**Amido-p-Thiokresol** $C_7H_9NS = NH_2.C_7H_6.SH$ $(CH_3 : NH_2 : SH = 1:2:4)$. *Bi dung.* Aus dem Chlorid der o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HES *B.* 14, 490). — Zähflüssiges Oel, das sich an der Luft zu einem krystallisirten Disulf oxydirt. — $C_7H_9NS.HCl$. Kurze Nadeln.

Acetat $C_9H_{11}NSO = NH(C_2H_3O).C_7H_6.SH$. Schmelzp.: 240° (HESS).

Di-p-Tolylsulfid $C_{14}H_{14}S = (CH_3.C_6H_4)_2S$. *Darstellung.* Durch trockne Destillati von p-Thiokresolblei $(C_7H_7S)_2Pb$ (OTTO, *B.* 12, 1176). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 56—5 Destillirt unzersetzt über 300°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heifsem Alkoh und Benzol, in siedendem Eisessig und in Aether. Geht bei der Oxydation, dur Kaliumpermanganat, in Di-p-Tolylsulfon $(C_7H_7)_2SO_2$ über.

Diamidotolylsulfid (Thiotoluidin) $C_{14}H_{16}N_2S = [NH_2.C_6H_3(CH_3)]_2S_2$. *Bildun* Beim Erhitzen von Toluidin mit Schwefel auf 140°, unter Zusatz von Bleiglätte (ME WEITH, *B.* 4, 393). — Blätter (aus Weingeist) Schmelzp.: 103°. Wenig löslich in heifse Wasser, leicht in Aether, ziemlich leicht in Weingeist. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl$. Lange Prism — $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl.PtCl_4$. — $C_{14}H_{16}N_2S.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Krystallisirt aus Alko wasserfrei. Wird durch kochendes Wasser, unter Abscheidung von Thiotoluidin, grösstenthe zersetzt.

Tolyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (CH_3.C_6H_4)_2S_2$. *Bildung.* Eine mit NH_3 versetzte alk holische Lösung von Thiokresol bleibt an der Luft stehen (MÄRCKER, *A.* 136, 88). A p-Thiokresol und SO_2HCl (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2066). — Grofse Nadeln od Blätter. Schmelzp.: 43° (B., O.). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

p-**Thiotoluolsulfonsaurer Thiotolylester** (p-Toluoldisulfoxyd) $C_{14}H_{14}S_2O_2$ $CH_3.C_6H_4.SO_2.S.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Thiokresol $CH_3.C_6H_4(SH)$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (MÄRCKER, *A.* 136, 83). Beim Erhitzen von p-Tolu sulfinsäure mit Wasser auf 130° (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 13). — Grofse Krystalle (a absolutem Alkohol). Schmelzp.: 76° (OTTO, LÖWENTHAL, GRUBER, *A.* 149, 102). Lei löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Aether. Wird von Zink und Schwefelsäure

p-Thiokresol reducirt. Conc. Salpetersäure oxydirt zu Nitrotoluolsulfonsäure. Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in Toluolsulfonsäure, Toluolsulfinsäure und Tolyldisulfid $(C_6H_4.CH_3)_2S_2$ ein.

Bromid $(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Toluoldisulfoxyd mit Bromwasser (OTTO, GRUBER, LÖWENTHAL, *A.* 149, 105). Bei längerer Einwirkung von überschüssigem Bromwasser entsteht p-Toluolsulfonsäurebromid. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in Aether und Benzol. Zerfällt durch wässriges Ammoniak in Toluolsulfamid $C_7H_7SO_2.NH_2$, Tolyldisulfid und HBr. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Toluolsulfonsäure, Toluolsulfinsäure, HBr und Tolyldisulfid.

3. **Thioxylenol** $C_8H_{10}S = (CH_3)_2.C_6H_3.SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der (rohen) Xylolsulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure (YSSEL, *Z.* 1865, 360). — Flüssig. Siedep.: 213°. Spec. Gew. = 1,036 bei 13°. — $(C_8H_9S)_2Hg$. Weiße Schuppen. — $(C_8H_9S)_2Pb$. Gelbes Pulver.

Xyloldisulfoxyd $C_{16}H_{18}S_2O_2 = C_8H_9.SO_2.SC_8H_9$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Xylolsulfinsäure mit Wasser auf 150—160° (OTTO, LINDOW, *A.* 146, 239). — Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Thioxylenol reducirt. Giebt mit Brom ein nicht krystallisirendes Additionsprodukt.

4. **Thiophenole** $C_9H_{12}S = (CH_3)_3.C_6H_2.SH$.

1. **Thiopseudocumenol** ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : SH = 1:2:4:5$). *Bildung.* Aus dem Chlorid der Pseudocumolsulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure (BEILSTEIN, KÖGLER, *A.* 137, 322). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87°. Siedep.: 325°.

$(C_9H_{11}S)_2Hg$. Farblose Nadeln (aus Alkohol) (RADLOFF, *B.* 11, 32).

Pseudocumyldisulfid $(C_9H_{11})_2S_2$. *Bildung.* Aus Thiopseudocumenol und Pseudocumolsulfinsäure, mit Alkohol, bei 140° (RADLOFF). — Krystalle. Schmelzp.: 115°.

2. **Thiomesitol** ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : SH = 1:3:5:6$). *Bildung.* Aus Mesitylensulfonsäurechlorid mit Zink und H_2SO_4 (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 688). — Flüssig. Siedep.: 228 bis 229°. Spec. Gew. = 1,0192. — $Hg(C_9H_{11}S)_2$ Nadeln. — $Ag.C_9H_{11}S$. Hellgelber Niederschlag.

Mesityldisulfid $(C_9H_{11})_2S_2$. *Bildung.* Hellgelbe Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 125°.

5. **Thiophenole** $C_{10}H_{14}S = CH_3.C_6H_3(C_3H_7).SH$.

1. **Thiothymol** ($CH_3 : SH : C_3H_7 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus Thymol und P_2S_5 (FITTICA, *A.* 172, 325). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 230—231°. Spec. Gew. = 0,989. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Toluylsulfonsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H).SO_3H$ (Schmelzp.: 190°) oxydirt.

$Hg(C_{10}H_{13}S)_2$. Grünliche, rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $(C_{10}H_{13}S)_2Pb$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol).

2. **Thiocarvakrol** ($CH_3 : SH : C_3H_7 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus Campher und P_2S_5, neben Cymol $C_{10}H_{14}$ (FLESCH, *B.* 6, 478). Aus Carvakrol $C_{10}H_{14}O$ und Schwefelphosphor oder aus Cymolsulfonsäurechlorid und Wasserstoff (RODERBURG, *B.* 6, 669; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 934). — Flüssig. Siedep.: 235—236°; spec. Gew. = 0,9975 bei 17,5° (FLESCH). Brom wirkt substituirend. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine Toluylsulfonsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H)SO_3H$ (BECHLER, *J. pr.* (2) 8, 168). — $(C_{10}H_{13}S)_2Hg$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109° (FITTICA, *A.* 172, 327); — $C_{10}H_{13}S.HgCl$. *Darstellung.* Beim Eingießen einer alkoholischen Lösung von Thiocarvakrol in überschüssige, alkoholische Sublimatlösung. — $C_{10}H_{13}S.Ag$. Gelber, feinkrystallinischer Niederschlag. Gießt man eine alkoholische Lösung von Thiocarvakrol in überschüssige Silberlösung, so entsteht ein weißer, gelatinöser Niederschlag, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt: $C_{10}H_{13}SAg.AgNO_3$ (FLESCH; FLEISCHER, KEKULÉ).

Methyläther $C_{10}H_{16}S = CH_3S.C_9H_{13}$. Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 244°; spec. Gew. = 0,986. Beim Ueberleiten über glühendes Kupfer entsteht Dimethylpropylbenzol $(CH_3)_2.C_6H_3(C_3H_7)$(?).

Cymyldisulfid $C_{20}H_{26}S_2 = (C_{10}H_{13})_2S_2$. *Darstellung.* Eine alkalische Lösung von Thiocarvakrol wird mit Jod versetzt (FLESCH, *B.* 6, 480). — Nicht unzersetzt siedendes Oel.

XXIII. Sulfone $R.SO_2.R$.

Die Sulfone entstehen: 1. bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid, rauchender Schwefelsäure oder SO_3HCl auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. $2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$. — 2. Bei der Oxydation der Sulfide R_2S mit Chromsäuregemisch, Chamäleonlösung u. s. w.

$(C_6H_5)_2S + O_2 = (C_6H_5)_2SO_2$. Wendet man hierbei ein gemischtes Sulfid an (Aether eines Thiophenols), so entsteht ein gemischtes Sulfon: $C_2H_5.S.C_6H_5 + O_2 = C_2H_5.SO_2.C_6H_5$. Namentlich die Oxydation der Sulfide, in eisessigsaurer Lösung, durch $KMnO_4$ eignet sich besonders zur Darstellung von Sulfonen (OTTO, *B.* 13, 1275). — 3. Beim Erhitzen der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_3H$ mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und P_2O_5 (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 116). $C_6H_5.SO_3H + C_6H_6 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$. — 4. Beim Versetzen der Sulfonsäurechloride mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2066). $C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2SO_2 + HCl$. — 5. Beim Behandeln von Alkalisalzen der Sulfinsäuren mit Alkylbromiden. $C_6H_5.SO_2Na + C_2H_5Br = NaBr + C_6H_5.SO_2.C_2H_5$ (OTTO, *B.* 13, 1274).

Die Sulfone sind fest, kaum löslich in Wasser und verflüchtigen sich nur bei hoher Temperatur. Sie sind indifferent, sehr beständig und werden von Alkalien und (gewöhnlichen) Säuren nicht angegriffen. Selbst Chlor und Chlorphosphor PCl_5 sind, bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Einwirkung, und nur beim Erhitzen erfolgt eine Zerlegung des Moleküls: $(C_6H_5)_2SO_2 + Cl_2 = C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_5Cl$.

1. **Phenylsulfon** (Sulfobenzid) $C_{12}H_{10}SO_2 = (C_6H_5)_2SO_2$. *Bildung.* Aus Benzol und SO_3 oder $H_2S_2O_7$ (MITSCHERLICH, *A.* 12, 208); aus Benzol und SO_3HCl (KNAPP, *Z.* 1869, 41). Bei der Oxydation von Phenylsulfid mit Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE, *A.* 140, 290; KEKULÉ, *Z.* 1867, 195). Bei der Destillation von Benzolsulfonsäure (FREUND, *A.* 120, 81). Aus Benzolsulfonsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO). — *Darstellung.* Aus Benzol und SO_3HCl (KNAPP). — Man löst überschüssiges Benzol in rauchender Schwefelsäure (BERTHELOT, *B.* 9, 349). — Monokline Prismen (aus Benzol), Blättchen (aus Alkokol), feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 128—129° (FREUND; OTTO, *A.* 136, 160). Destillirt bei hoher Temperatur. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem, ziemlich löslich in Benzol. — Geht beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in Benzolsulfonsäure über. PCl_5 wirkt bei 160—170° nach der Gleichung ein: $(C_6H_5)_2SO_2 + PCl_5 = C_6H_5Cl + C_6H_5SO_2Cl + PCl_3$ (OTTO). Dieselbe Zerlegung erfolgt beim Erhitzen im Chlorstrome auf 130°. Bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte entsteht $C_6H_6Cl_6$ u. s. w. (OTTO, *A.* 141, 93). Wirkt Chlor, bei Gegenwart von Jod, auf Sulfobenzid ein, so entsteht gechlortes Sulfobenzid. — Wird von einem Gemenge von Zink und Schwefelsäure nicht angegriffen (OTTO, *A.* 145, 37).

Chlorsulfobenzid $C_{12}H_9ClSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Aus C_6H_5Cl, $C_6H_5.SO_2Cl$ und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2067). — Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Schmelzp.: 93°.

Dichlorsulfobenzid $C_{12}H_8Cl_2SO_2 = (C_6H_4Cl)_2SO_2$. 1. m-Dichlorsulfobenzid ($C_6H_3.SO_2.C_6H_3Cl_2$?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor, auf mit Jod versetztes, Sulfobenzid (GRUBER, OTTO, *A.* 149, 180). — Dickliches, terpentinartiges Oel. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol.

2. p-Dichlorsulfobenzid. *Bildung.* Entsteht, neben viel Chlorbenzolsulfonsäure, aus Chlorbenzol und SO_3HCl (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065); aus C_6H_5Cl und SO_3 (OTTO, *A.* 145, 28). — Blättchen. Schmelzp.: 147° (B., O.); 140—141° (O.). Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 140—150° in Chlorbenzolsulfonsäure über. Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, in Benzol, Chlorbenzolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure.

p-Dibromsulfobenzid $C_{12}H_8Br_2SO_2 = (C_6H_4Br)_2SO_2$. *Bildung.* Aus Brombenzol und SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 321) oder SO_3 (NÖLTING, *B.* 8, 594). Lässt sich durch Behandeln eines Gemisches von C_6H_5Br und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Chloraluminium darstellen (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065 u. 2067). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 172° (B., O.). Siedet unzersetzt. In heifsem Alkohol schwer löslich.

Nitrosulfobenzid $C_{12}H_9NSO_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Sulfobenzid mit rauchender Salpetersäure (GERICKE, *A.* 100, 208). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 90—92°. Zersetzt sich bei 250° vollständig. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

Dinitrosulfobenzid $C_{12}H_8N_2SO_6 = [C_6H_4(NO_2)]_2SO_2$. *Bildung.* Aus Sulfobenzid und Salpeterschwefelsäure; auch bei anhaltendem Kochen von Sulfobenzid mit rauchender Salpetersäure (GERICKE, *A.* 100, 211). Aus Nitrobenzol und SO_3 (SCHMID, NÖLTING, *B.* 9, 79). Entsteht nicht beim Behandeln eines Gemenges von Nitrobenzol und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Chloraluminium (BECKURTS, OTTO). — Sehr kleine, rhombische Tafeln. Sehr wenig löslich in Alkohol (Unterschied von Nitrosulfobenzid). Leicht löslich in heifsem Eisessig, wenig in Aether. Schmelzp.: 164° (G.), 197° (S., N.).

Tetranitrosulfobenzid $C_{12}H_6N_4SO_{10} = [C_6H_3(NO_2)_2]_2SO_2$. *Bildung.* Bei 6-stündigem

on m-Dinitrophenylsulfid $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) n Rohr (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 78). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). 240—241°. Fast unlöslich in Alkohol, CS_2, Benzol, sehr schwer löslich in

osulfobenzid $C_{12}H_{11}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Aus Nitro- l und alkoholischem Schwefelammonium (GERICKE, *A.* 100, 209). — Mikrosko- stalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. SO_2.HCl. Röthliche, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in d Alkohol. — $(C_{12}H_{11}NSO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblich-brauner Niederschlag, löslich in ohol.

idosulfobenzid $C_{12}H_{12}N_2SO_2 = [C_6H_4(NH_2)]_2SO_2$. *Bildung.* Aus Dinitrosulfo- l alkoholischem Schwefelammonium (GERICKE). — Kleine vierseitige Prismen. : 168° (SCHMID, NÖLTING, *B.* 9, 80). Schwer löslich in kaltem Wasser und eicht beim Erwärmen. — $C_{12}H_{12}N_2SO_2.2HCl$. Vierseitige rhombische Prismen. — $)_2$.2HCl.PtCl$_4$. Braunrother Niederschlag.

thylamidosulfobenzid $C_{14}H_{15}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* olsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Dimethylanilin (MICHLER, *B.* 10, 1742), neben nen Farbstoff (HASSENCAMP, *B.* 12, 1275) und Tetramethyldiamidodiphenyl- $H_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1791). — Nadeln (aus Alkohol). : 82° (M., M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Zerfällt mit Salzsäure bei 180° in CH_3Cl, Anilin und Benzol. Wird von Zink efelsäure glatt in Dimethylanilin und Thiophenol $C_6H_5(SH)$ gespalten. Giebt ender Salpetersäure Pentanitrodimethylanilin und Nitrobenzolsulfonsäuren.

stamidosulfobenzid $C_{16}H_{16}N_2SO_4 = SO_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ (?). *Bildung.* Bei kung von Aethylschwefelsäurechlorid $OC_2H_5.SO_2.Cl$ auf Acetanilid (WENGHÖFFER, 16, 459). — Nadeln (aus Aether). Giebt bei der Oxydation mit Braunstein efelsäure Chinon.

benzidsulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_5 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus d und SO_3HCl bei 120° (OTTO, KNOLL, *B.* 11, 2075). — $Na.C_{12}H_9S_2O_5$ (bei 110°). — $)_2$Ba (bei 150°).

benziddisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_3O_8 = [C_6H_4(SO_3H)]_2SO_2$ (?). *Bildung.* Aus d und 2 Mol. SO_3.HCl bei 120° (OTTO, *B.* 12, 214). — $C_{12}H_8S_3O_8.Ba + 5H_2O$.

ylphenylsulfon $C_8H_{10}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Thiophenol- $C_6H_5S.C_2H_5$ und Chamäleonlösung (1 Thl. $KMnO_4$ auf 30 Thle. H_2O) bei 100° N, *J. pr.* [2] 17, 457) Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Bromäthyl (OTTO, 74). — Dicke, monosymmetrische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 42°. Siedet oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in nd Aether. Wird von nascirendem Wasserstoff nicht angegriffen.

ylenphenylsulfon $C_{14}H_{14}S_2O_4 = (C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Bei der Oxy- n Thiophenoläthylenäther $(C_6H_5.S)_2.C_2H_4$ mit Chromsäure (EWERLÖF, *B.* 4, 717). ylsulfinsaurem Natrium und Aethylenbromid (OTTO, *B.* 13, 1280). — Nadeln chen (aus Eisessig). Schmelzp.: 179,5—180° (O.). Nicht leicht löslich in siedendem leichter in Benzol, sehr reichlich in siedendem Eisessig.

ylsulfinessigsäure $C_8H_8SO_3 = C_6H_5.SO.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der von Phenylthioglykolsäure $C_6H_5.S.CH_2.CO_2H$ (S. 1052) mit $KMnO_4$ (CLAËSSON, 5). — Krystalle. Schmelzp.: 74°. Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag.

ylsulfonessigsäure $C_8H_8SO_4 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenyl- säure und überschüssigem $KMnO_4$ (CLAËSSON). Beim Abdampfen der mit Alkali ten Lösungen äquivalenter Mengen von Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure , *B.* 14, 833). $C_6H_5.SO_2Na + Cl.CH_2.CO_2Na = C_8H_7SO_4.Na + NaCl$. — Nadeln ol). Schmelzp.: 109° (C.); 110—111° (G.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, d Wasser. — $Cu(C_8H_7SO_4)_2 + 2H_2O$. Kleine, grüne Tafeln. Ziemlich löslich in - Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

ylsulfon (Sulfotoluid) $C_{14}H_{14}SO_2 = p\text{-}(CH_3.C_6H_4)_2SO_2$. *Bildung.* Aus d SO_3 (OTTO, GRUBER, *A.* 154, 193). Aus p-Toluolsulfonsäure, Toluol und 150—170° (MICHAEL, ADAIR, *B.* 10, 584). Aus p-Toluolsulfonsäurechlorid, d Chloraluminium (OTTO, BECKURTS, *B.* 11, 2068). Bei der Oxydation von lsulfid $(CH_3.C_6H_4)_2S$ mit $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung (OTTO, *B.* 12, 1177). line Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 158° (B., O.). Siedep.: 404,6—405,2° bei

713,9 mm (CRAFTS, *B.* 12, 1177). Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, leichter in siedendem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Beim Erhitzen mit PCl_5 oder im Chlorstrome scheinen Substitutionsprodukte zu entstehen (O., G.).

Aethyl-p-Tolylsulfon $C_9H_{12}SO_2 = C_2H_5.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Alkohol und C_2H_5J. Durch Oxydation von Aethyl-p-Tolylsulfid mit $KMnO_4$ (OTTO, *B.* 13, 1276). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in warmem Alkohol.

p-Tolylsulfonessigsäure $C_9H_{10}SO_4 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Abdampfen der mit Alkali neutralisirten Lösungen von p-Tolylsulfinsäure und Chloressigsäure (GABRIEL, *B.* 14, 834). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 117,5—118,5°. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_9H_9SO_4$. Glänzende, rhombische Tafeln (aus heifsem Wasser)

Phenyltolylsulfon $C_{13}H_{12}SO_2 = p\text{-}C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäure, Toluol und P_2O_5 oder aus p-Toluolsulfonsäure, Benzol und P_2O_5 (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 116). Aus Benzolsulfonsäurechlorid, Toluol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2068). — Rhomboëdrische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124,5°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Eisessig. 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 1,62 Thl. (B., O.). Geht durch Oxydationsmittel in p-Sulfobenzidcarbonsäure $C_6H_5(SO_2).C_6H_4.CO_2H$ (s. Benzoësulfonsäure) über.

Dimethylamidophenyl-p-Tolylsulfon $C_{15}H_{17}N_2SO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dimethylanilin und p-Toluolsulfochlorid $C_7H_7SO_2.Cl$, neben einem blauen Farbstoff und einer basischen Verbindung (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1793). — Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Salzsäure bei 180° in CH_3Cl, Anilin, Toluol und H_2SO_4. Wird von Zink und Schwefelsäure in Thio-p-Kresol und Dimethylanilin gespalten.

3. Phenylxylylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid, m-Xylol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2069). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 80°. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Sulfoxylid $[C_6H_3(CH_3)_2]SO_2$ und **Tolylxylylsulfon** $CH_3.C_6H_4.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$ — s. BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2069.

XXIV. Oxysulfone $(OH.C_nH_{2n-8})_2SO_2$.

Bis jetzt ist nur ein Glied aus dieser Körperklasse dargestellt: das **Oxysulfobenzid** (**Oxyphenylsulfon**) $(OH.C_6H_4)_2SO_2$. Man erhält es beim Erhitzen von Phenol mit conc. Schwefelsäure. Es ist ein krystallisirter, nicht flüchtiger Körper, in welchem der Wasserstoff der HO-Gruppe durch Metalle u. s. w. vertreten werden kann. Chlor, Brom u. s. w. wirken sehr leicht ein und erzeugen Substitutionsprodukte, die sich wie kräftige zweibasische Säuren verhalten. Es lassen sich zwei Atome Wasserstoff in jedem C_6H_4-Rest vertreten. Während so aus dem Oxysulfobenzid z. B. leicht ein Tetrabromderivat bereitet werden kann $(OH.C_6H_2Br_2)_2SO_2$, wird aber aus den Aethern des Oxysulfobenzids nur ein Dibromprodukt erhalten, wie $(CH_3O.C_6H_3Br)_2SO_2$ u. s. w. — Vielleicht lässt sich Oxysulfobenzid durch Oxydation von Oxyphenylsulfid $(OH.C_6H_4)_2S$ (S. 1056) darstellen.

Oxysulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_4 = (OH.C_6H_4)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenol mit conc. H_2SO_4 (GLUTZ, *A.* 147, 52). — *Darstellung.* 2 Thle. Phenol und 1 Thl. rauchende Schwefelsäure werden, im Oelbade, 3—5 Stunden lang auf 180—190° erhitzt und dann die noch warme Masse allmählich in wenig Wasser gegossen. Den Niederschlag filtrirt man ab und krystallisirt ihn aus Wasser um (ANNAHEIM, *A.* 172, 36).

Lange prismatische Krystallnadeln (aus Wasser), orthorhombische Prismen (aus Eisessig). Spec. Gew. = 1,3663 bei 15° (ANNAHEIM, *B.* 9, 1149). Schmelzp.: 239° (A.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem, sowie in Alkohol, Aether, weniger in Benzol. Löst sich leicht in Alkalien und zerlegt in der Hitze kohlensaure Salze. — Reduktionsmittel sind ohne Wirkung. Mit Chlor, Brom und Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte. Beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 auf 180—190° entstehen Phenolsulfonsäure und Phenoldisulfonsäure, beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180—190° wird Phenoltrisulfonsäure gebildet.

Salze: GLUTZ. — $NH_4.C_{12}H_9SO_4$. *Bildung.* Beim Lösen von Oxysulfobenzid in über-

...igem NH_3. — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert beim Erwärmen alles NH_3. — $Na.C_{12}H_9SO_4 + H_2O$. — $Ag.C_{12}H_9SO_4$; — $Ag_2.C_{12}H_8SO_4$.

Methyläther $C_{14}H_{14}SO_4 = (CH_3O.C_6H_4)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxysulfobenzid mit Kali, Jodmethyl und Holzgeist (ANNAHEIM, *A.* 172, 45). Beim Erhitzen von Anisol $CH_3O.C_6H_5$ mit rauchender Schwefelsäure (CAHOURS, *A.* 74, 311). — Quadratische, dünne Blättchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 auf 160—180° Anisolsulfonsäure $CH_3O.C_6H_4(SO_3H)$ und -disulfonsäure $CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$.

Aethyläther $C_{16}H_{18}SO_4 = (C_2H_5O.C_6H_4)_2.SO_2$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (ANNAHEIM). — Quadratische Krystallblättchen. Schmelzp.: 159°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem und in Aether.

Isoamyläther $C_{22}H_{30}SO_4 = (C_5H_{11}O.C_6H_4)_2.SO_2$. Blättchen. Schmelzp.: 98°. Löslichkeit wie beim Aethyläther (ANNAHEIM).

Acetyloxysulfobenzid $C_{16}H_{14}SO_6 = (C_2H_3O_2.C_6H_4)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Oxysulfobenzid und Chloracetyl bei 130° (GLUTZ). — Nadeln. Unlöslich in kalter Natronlauge. Wird beim Kochen mit Natron verseift.

Tetrachloroxysulfobenzid $C_{12}H_6Cl_4SO_4 = (OH.C_6H_2Cl_2)_2.SO_2$. *Darstellung.* Ein ...iges Gemenge von 1 Thl. Oxysulfobenzid und 2 Thln. $KClO_3$ wird allmählich mit 120—150 ...ln. Salzsäure übergossen. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus verd. Alkohol um (ANNAHEIM). — Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: ...8—289°. Spec. Gew. = 1,7774 bei 16° (A., *B.* 9, 1150). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether.

Dibromoxysulfobenzidmethyläther $C_{14}H_{12}Br_2SO_4 = (CH_3O.C_6H_3Br)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Oxysulfobenzidmethyläther und Brom (A.). — Blättchen. Schmelzp.: 166°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Brom nicht weiter angegriffen.

Der **Aethyläther** $(C_2H_5O.C_6H_3Br)_2.SO_2$ bildet bei 183° schmelzende Blättchen; — der **Isoamyläther** $(C_5H_{11}O.C_6H_3Br)_2.SO_2$ schmilzt bei 100° und krystallisirt ebenfalls in Blättchen.

Tetrabromoxysulfobenzid $C_{12}H_6Br_4SO_4 = (OH.C_6H_2Br_2)_2SO_2$. *Bildung.* Beim Übergießen von Oxysulfobenzid mit überschüssigem Brom (A.). — Kurze, dicke, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 278—279° unter ziemlich starker Bräunung. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Spec. Gew. = 2,3775 bei 17° (A. *B.* 9, 1150).

Tetrajodoxysulfobenzid $C_{12}H_6J_4SO_4 = (OH.C_6H_2J_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Oxysulfobenzid, Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung (A.). — Mikroskopische Krystallnadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 260—270°. Unlöslich in kaltem Alkohol, spurenweise löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Spec. Gew. = ...,7966 bei 19° (A., *B.* 9, 1150).

Dinitrooxysulfobenzid $C_{12}H_8N_2SO_8 = (OH.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Oxysulfobenzid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2—1,3) auf 70—80° (GLUTZ, *A.* 147, 59). Man wäscht das Produkt mit heißem Wasser. — Mikroskopische, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Kräftige, zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind leicht, jene der schweren Metalle schwer löslich in Wasser. — Mit Chloracetyl kann auch ein Acetylderivat dargestellt werden. Dasselbe wird aber schon bei gewöhnlicher Temperatur von Natronlauge verseift. — $Na_2.C_{12}H_6N_2SO_8$. — Ba.Ā (bei 110°). Gelbrothe, krystallinische Krusten. — Ag_2.Ā. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag.

Methyläther $C_{14}H_{12}N_2SO_8 = (CH_3O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Oxysulfobenzid-Methyläther in rauchender Salpetersäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 49). — Mikroskopische Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich spurenweise darin in der Hitze. Schwer löslich in siedendem Eisessig.

Aethyläther $C_{16}H_{16}N_2SO_8 = (C_2H_5O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether (A.).

Isoamyläther $C_{22}H_{28}N_2SO_8 = (C_5H_{11}O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. Sechsseitige Blättchen und Prismen. Schmelzp.: 150—151° (A.).

Nitrooxysulfobenzidanilid $C_{24}H_{18}N_4SO_6 = (C_6H_5.NH.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dinitrooxysulfobenzid mit 2 Thln. Anilin (ANNAHEIM, *B.* 7, ...36). — Rothe, orthorhombische Prismen (aus Anilin). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, Alkohol und Benzol unter Abgabe von Anilin.

Tetranitrooxysulfobenzid $C_{12}H_6N_4SO_{12} = [OH.C_6H_2(NO_2)_2]_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dinitrooxysulfobenzid mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) ...—15 Minuten lang auf 70—80° (ANNAHEIM, *B.* 11, 1668). — Strohgelbe, feine Nadeln

(aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 253°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Starke Säure. — $Na_2.C_{12}H_4N_4SO_{12}$. — $K_2.\bar{A}$. Röthlichgelbe, mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem. — Verbindung mit Essigsäure $[OH.C_6H_2(NO_2)_2]_2SO_2 + 2C_2H_4O_2$. Tetranitrooxysulfobenzid löst sich äufserst leicht in siedendem Eisessig. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in Nadeln.

Dibromdinitrooxysulfobenzid $C_{12}H_6Br_2N_2SO_8 = [OH.C_6H_2(NO_2)Br]_2.SO_2$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von Dinitrooxysulfobenzid in CS_2 mit Brom (ANNAHEIM, *B.* 9, 660). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 284—285°. Schwer löslich in Weingeist, leicht in siedendem Eisessig. — $Na_2.C_{12}H_4Br_2N_2SO_8 + 2H_2O$. Feine, gelbrothe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Dijoddinitrooxysulfonbenzid $C_{12}H_6J_2N_2SO_8 = [OH.C_6H_2(NO_2)J]_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Dinitrooxysulfobenzid mit Jod und Quecksilberoxyd (ANNAHEIM, *B.* 9, 661). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 294—295°. Unlöslich in Weingeist. — $Na_2.C_{12}H_4J_2N_2SO_8 + 2H_2O$.

Diamidooxysulfobenzid $C_{12}H_{12}N_2SO_4 = (OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Dinitrooxysulfobenzid mit Jodphosphor und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure (ANNAHEIM, *B.* 7, 436). — *Darstellung* s. ANNAHEIM, *B.* 8, 1063. — Grofse Krystalle (aus Wasser). — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HCl + 2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HJ + 2H_2O$. — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Kurze dicke Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Methyläther $C_{14}H_{18}SO_4J_2 = (CH_3O.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HJ$. *Bildung.* Aus Dinitrooxysulfobenzidmethyläther mit Jodphosphor und Wasser (ANNAHEIM, *A.* 172, 50). — Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethyläther $C_{16}H_{22}SO_4J_2 = (C_2H_5O.C_6H_3.NH_2)_2SO_2.2HJ$. Nadeln.

Tetrazooxysulfobenzid $C_{12}H_6N_4SO_4 = (OH.C_6H_3.N_2)_2SO_2$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 15 Thln. salzsaurem Diamidooxysulfobenzid in 70 Thln. absol. Alkohol mit 15 Thln. Amylnitrit (ANNAHEIM, *B.* 8, 1060). — Sechsseitige, goldgelbe, mikroskopische Blättchen. Unlöslich in Weingeist, löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Färbt sich am Lichte rasch roth. Verpufft stark bei 120°.

XXV. Phenolsulfonsäuren $HO.C_nH_{2n-8}.SO_3H$ und Phenolschwefelsäuren $C_nH_{2n-7}O.SO_3H$.

Die Phenole verbinden sich noch leichter wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Schwefelsäure zu Sulfonsäuren. Schon bei Digestion mit gewöhnlicher Schwefelsäure gehen die Phenole völlig in Sulfonsäuren über. Erhitzt man stärker, so werden Disulfonsäuren und Oxysulfone gebildet. Mit rauchender Schwefelsäure und Phenol wird, bei 190°, sogar eine Trisulfonsäure erhalten. — Die Phenolsulfonsäuren sind kräftige und sehr beständige Säuren, die nur beim Schmelzen mit Aetzkali den Schwefelsäurerest abgeben und dann Oxyphenole $C_nH_{2n-8}(OH)_2$ liefern.

Eine Reihe isomerer Phenolschwefelsäuren erhält man beim Behandeln von Phenolalkalisalzen mit pyroschwefelsaurem Kalium ($K_2S_2O_7$).





Die Phenolschwefelsäuren sind merkwürdig durch ihr Vorkommen im Harn. Sie sind beständig gegen Alkalien, zerfallen aber leicht beim Digeriren mit Mineralsäuren in Phenole und Schwefelsäure. Beim Erhitzen für sich gehen sie in die beständigeren Phenolsulfonsäuren über.

Der Wasserstoff der OH-Gruppe in den Phenolsulfonsäuren kann durch Metalle oder Alkyle vertreten werden, unter denselben Bedingungen wie in den Phenolen selbst. Die Alkylsulfonsäuren z. B. $CH_3O.C_6H_4(SO_3H)$ erhält man sehr leicht beim Behandeln der Phenoläther mit Schwefelsäure; oder man erhitzt die Phenolsulfonsäuren mit (2 Mol.) Alkali und dem Alkyljodür. Die Alkylsulfonsäuren verhalten sich ganz wie die Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. — Die Phenolsulfonsäuren theilen mit den Phenolen die Eigenschaft leicht Substitutionsprodukte zu liefern. Man erhält solche durch directes Chloriren, Nitriren u. s. w. der Phenolsulfonsäuren oder durch Behandeln der substituirten Phenole mit Schwefelsäure. Je mehr negative Elemente oder Gruppen in die Phenolsulfonsäuren eintreten, um so leichter wird der Wasserstoff des OH-Restes durch Metalle vertretbar. In demselben Mafse verlieren aber auch die substituirten Phenolsulfonsäuren an Beständigkeit. Durch überschüssiges Chlor, Salpetersäure u. s. w. wird der SO_3H-

est aus Phenolsulfonsäuren verdrängt. Namentlich Salpetersäure bewirkt leicht eine iche Spaltung. Dies Verhalten giebt eine bequeme und vortheilhafte Darstellungsethode der höher nitrirten Phenole ab. Da starke Salpetersäure zu heftig auf Phenole nwirkt, so löst man das Phenol in conc. Schwefelsäure und behandelt das Produkt llmählich mit überschüssiger Salpetersäure. Man gelangt nun rasch und gefahrlos zum ndprodukt der Nitrirung (Darstellung von Pikrinsäure u. s. w.).

. **Phenolsulfonsäuren** $C_6H_6SO_4 = OH.C_6H_4.SO_3H$.

1. **o-Säure.** *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Behandeln von Phenol mit nc. Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 199). Bleibt das Gemenge bei gewöhnlicher Temeratur stehen, so wird zunächst wesentlich o-Säure gebildet. Erwärmt man so bildet ich p-Säure und bei längerem Erwärmen auf 100—110° ist schliefslich nur p-Säure vorhanden (KEKULÉ, *B.* 2, 330; vrgl. POST, *A.* 205, 64). — *Darstellung.* Gleiche Theile Phenol und conc. Schwefelsäure werden gemischt und nach einigen Tagen mit Wasser verdünnt. Man entfernt die freie Schwefelsäure durch Bleioxyd und stellt dann Kalisalze dar. Erst krystallisirt das p-sulfonsaure Salz in wasserfreien Blättchen, später das o-Salz in wasserhaltigen Prismen (KEKULÉ). — Man stelle möglichst grofse Krystalle dar und lasse dieselben kurze Zeit n der Luft liegen. Das o-Salz verwittert allein und kann dann ausgelesen werden (POST). —

Die freie o-Phenolsulfonsäure geht beim Erwärmen in die p-Säure über (KEKULÉ, *B.* 330). Je höher dabei erhitzt wird, um so schneller erfolgt die Umwandlung (POST). Beim Schmelzen der o-Säure mit Aetzkali (oder mit Aetznatron DEGENER, *J. pr.* (2) 20, 11) entsteht wenig Brenzkatechin o-$C_6H_4(OH)_2$ (KEKULÉ, *Z.* 1867, 643; BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 973). In der Kalischmelze wird aufserdem etwas δ-Diphenol gebildet HERZIG, *M.* 1, 668). Behandelt man o-phenolsulfonsaures Kalium mit Chlorbenzoyl, so ird Chlorkalium abgeschieden, und man erhält, nach dem Zusatz von Aether, Phenylnzoat $C_6H_5.C_7H_5O_2$. Wirkt Chlorbenzoyl auf das p-Salz ein, so wird HCl abgeschieden, nd man erhält das Kaliumsalz der Benzoylphenolsulfonsäure $C_7H_5O.OC_6H_4.SO_3K$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 77; 1869, 296) — Salze: BARTH, SENHOFER. —

$NaC_6H_5SO_4 + 1^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Lange, rhombische, flache Nadeln. Krystallisirt ahrscheinlich auch wasserfrei; wenigstens liefern die Krystalle $K.A + 2H_2O$ beim Umkrystallisiren cht wieder Krystalle mit $2H_2O$ (HERZIG). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Sehr slich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Undeutliche Tafeln. Einmal ausgeschieden, löst es sich hr schwer.

2. **m-Säure.** *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von m- (oder p-)benzoldisulfonurem Kalium mit (3 Thln.) Aetzkali auf 170—180° (BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 969). $C_6H_4(SO_3K)_2 + KHO = C_6H_4(OH)(SO_3K) + K_2SO_3$. Aus m-Anilinsulfonsäure und salpetriger äure(?) (BERNDSEN, *A.* 177, 90). — Die freie Säure krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen adeln. Sie verliert im Vacuum oder bei 100° $1^1/_2H_2O$. Mit Eisenchlorid erzeugt sie ine violette Färbung. Beim Erhitzen mit Kali auf 250° wird glatt Resorcin m-$C_6H_4(OH)_2$ gebildet.

Salze: BARTH, SENHOFER. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Flache Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Schuppige asse. Schmelzp.: 200—210°; $K_2C_6H_4SO_4 + H_2O$. Entsteht beim Versetzen des Monokaliumsalzes mit alkoholischem Kali. — $Ba(C_6H_5SO_4)_2 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich n Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse, hellgrüne Tafeln.

Nach SOLOMANOW (*Z.* 1869, 294) soll eine kleine Menge m-Phenolsulfonsäure auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol, in der Kälte, entstehen, was KEKULÉ, (*B.* 2, 331) bestreitet. SOLOMANOW'S Angaben stimmen jedenfalls mit den Beobachtungen von BARTH und SENHOFER nicht überein. Das Kaliumsalz enthält nach S. $2^1/_2H_2O$ und schmilzt nicht bei 240°. Andererseits hat KEKULÉ beim Schmelzen seiner p-Phenolsulfonsäure mit Kali Resorcin erhalten. Reine p-Phenolsulfonsäure giebt aber bei dieser Reaktion kein Resorcin, dies thut nur m-Phenolsulfonsäure. Die Möglichkeit der Bildung von m-Phenolsulfonsäure aus Phenol und Schwefelsäure ist daher nicht ausgeschlossen.

3. **p-Säure.** *Bildung.* Aus Phenol und Schwefelsäure in der Wärme (s. o-Phenolsulfonsäure). Aus Phenol und SO_3HCl (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 298). Beim Erwärmen von p-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4\langle{N \atop SO_3}\rangle N$ mit Wasser (SCHMITT, *A.* 120, 148). — Die freie Säure ist ein Syrup. Ihr Kaliumsalz wird von Kali erst über 320° angegriffen; dabei entsteht kein Resorcin (BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 973; vrgl. KEKULÉ, *Z.* 1867, 643); auch nicht beim Schmelzen mit Natron (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 309). — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit PCl_5 entstehen $SOCl_2$, $POCl_3$, p-Dichlorbenzol und p-Chlorphenolphosphorsäurechlorid $C_6H_4ClO.POCl_2$ (KEKULÉ, *B.* 6, 943). — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Braunstein und Schwefelsäure wird Chinon gebildet SCHRADER, *B.* 8, 760). — Salze: BARTH, SENHOFER. — MENZNER, (*A.* 143, 175) stellte

Salze aus roher Phenolsulfonsäure dar. Dieselben werden daher häufig mit o-phenolsulfonsauren Salzen gemengt gewesen sein. — $NH_4.C_6H_5SO_4$ (M.). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Prismen. — $K.\bar{A}$. Sechsseitige Tafeln. Rhombische Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 558). Schmilzt nicht bei 260° (B., S.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (M.). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (M.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (FREUND, *A.* 120, 85). Löslich in $2^1/_4$ Thln. Wasser von 15° (STÄDELER, *A.* 144, 296); — $Ba.C_6H_4SO_4 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich. Entsteht beim Versetzen des einbasischen Baryumsalzes mit heißem Barythydrat (STÄDELER). — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (M.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (B., S.). — $Mn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (M.). — $Co.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (FREUND). — $Ni.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (FREUND). — $Cu.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Dicke, blaue Platten (B., S.). — $Ag.\bar{A}$ (SCHMITT, *A.* 120, 151).

p-phenolsulfonsaures Anilin krystallisirt in kleinen Blättchen, die sich leicht in heißem Wasser lösen und ziemlich leicht in kaltem. Das Salz schmilzt bei 170° und zerfällt in höherer Temperatur glatt in Phenol und p-Anilinsulfonsäure (KOPP, *B.* 4, 978; PRATESI, *B.* 4, 970). $C_6H_7N.C_6H_5O.SO_3H = NH_2.C_6H_4(SO_3H) + C_6H_5.OH$. — Das Anilinsalz der o-Phenolsulfonsäure zerfällt in gleicher Weise (KOPP). — o-Toluidinsalz. Tafelförmige Prismen. Schmilzt gegen 192°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 10,7 Thle. Salz (LECCO, *J.* 1874, 747). — p-Toluidinsalz. Prismen. Schmelzp.: 202°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 5,18 Thle. (LECCO).

Phenolsulfonsäurephenylester $C_{12}H_{10}SO_4 = OH.C_6H_4.SO_3.OC_6H_5$. *Bildung.* Beim Mischen von SO_3HCl mit 2 Mol. Phenol (MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 169; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 298). — Syrup. Zerfällt beim Lösen in Wasser in Phenol und Phenolsulfonsäure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Spec. Gew. = 1,25 (M.).

Anhydrid der Phenolsulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = (SO_3H).C_6H_4.O.SO_2.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (p-?) Phenolsulfonsäure mit überschüssigem $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 178, 171; vrgl. MAIKOPAR, *Z.* 1869, 299). — Man destillirt das überschüssige Phosphoroxychlorid ab und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser. Er wird hierauf in viel Wasser, in der Wärme, gelöst und durch $^1/_4$ Vol. Salzsäure und Abkühlen auf 0° ausgefällt. — Pulver. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, wenig in wasserfreiem Aether, äußerst wenig löslich in verdünnten Säuren. Verhält sich wie Gerbsäure: fällt Albuminate und Alkaloïde, gerbt thierische Haut, entfärbt Jodstärke. Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung. — Einbasische Säure. Das Kalium- und Natriumsalz sind orangefarben, glasartig, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Acetat $C_{14}H_{12}S_2O_8 = C_{12}H_9(C_2H_3O)S_2O_7$. Entsteht beim Kochen des Anhydrids $C_{12}H_{10}S_2O_7$ mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Gelbes Pulver, löslich in viel Wasser und daraus durch Säuren und Salze fällbar.

p-Phenolsulfonsäure(?). Beim Kochen des Diazoderivates der Hydrazobenzoldisulfosäure mit Wasser entsteht eine Phenolsulfonsäure, welche beim Kochen mit Chromsäuregemisch Chinongeruch entwickelt, und deren Salze mit Eisenchlorid eine violette Färbung geben. $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + H_2O = 2C_6H_6SO_4 + N_4 + O$ (BRUNNEMANN, *A.* 202, 348).

$K.C_6H_5SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Sechsseitige Tafeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol.

4. **Phenylschwefelsäure** $C_6H_5O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* Normal im Pferdeharn, in kleinerer Menge im Harne vom Menschen und Hunde (BAUMANN, *B.* 9, 55; *H.* 2, 335). — *Bildung.* Innerlich eingenommenes Phenol erscheint im Harn als Phenylschwefelsäure (BAUMANN). — *Darstellung.* 100 Thle. Phenol und 60 Thle. KHO werden in 80—90 Thln. Wasser gelöst und in die 60—70° warme Lösung 125 Thle. feingepulvertes $K_2S_2O_7$ allmählich eingetragen. Das Gemenge wird 8—10 Stunden lang auf 60—70° erwärmt und dann mit siedendem Alkohol (von 95%) extrahirt (BAUMANN, *B.* 11, 1907). — Die freie Phenylschwefelsäure ist sehr unbeständig. In wässriger oder alkoholischer Lösung zerfällt sie rasch in Phenol und Schwefelsäure. — Das Kaliumsalz $K.C_6H_5SO_4$ krystallisirt aus starkem Alkohol in Blättchen, aus Alkohol von 60% in rhombischen Tafeln (BODEWIG, *J.* 1877, 558). Es löst sich in 7 Thln. Wasser von 15°. Kaum löslich in kaltem, absolutem Alkohol, etwas leichter in siedendem. Sehr beständig gegen Alkalien: wird von conc. Kalilauge selbst bei 150° nur langsam angegriffen; zerfällt aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf über 100°. Das trockne Salz zersetzt sich zum Theil schon unter 100°; bei 150—160° geht es unter Schmelzung völlig in das isomere p-phenolsulfonsaure Kalium über. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure zerfällt es rasch in Phenol und $KHSO_4$ (*B.* 9, 1908). — $Ba(C_6H_5SO_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Phenoldisulfonsäuren $C_6H_6S_2O_7 = OH.C_6H_3(SO_3H)_2$. 1. α-Säure (OH:SO_3H:SO_3H = 1:2:4?). *Bildung.* Aus Diazobenzolsulfat und conc. Schwefelsäure (GRIESS, *A.* 137, 69). Beim Erwärmen von Phenol mit Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1866, 693). — *Darstellung.* 1 Thl. Phenol wird mit 4 Thln. eines Gemisches gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure gelinde im Wasserbade erhitzt, bis SO_2 auftritt. Dann verdünnt man

Wasser und sättig mit Baryt. Aus der Lösung krystallisirt disulfonsaures Baryum (KEKULÉ, *L. d. org. Chemie* 3, 236). — Die freie Säure krystallisirt in warzig gruppirten Nadeln. ist zerfliefslich und löst sich äufserst leicht in Wasser und Alkohol. Mit Salpetere liefert sie schon in der Kälte Pikrinsäure. Die freie Säure und ihr Baryumsalz n mit Eisenchlorid eine rubinrothe Färbung (STÄDELER, *A.* 144, 299). Giebt beim melzen mit Aetzkali Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ und Brenzkatechinsulfonsäure und n Schmelzen mit Aetznatron dieselben Produkte, sowie Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ BTH, SCHMIDT, *B.* 12, 1260).

Salze: WEINHOLD, *A.* 143, 58; vrgl. ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 270. zweibasischen Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die dreibasischen e lösen sich schwer in Wasser. — $K_2.C_6H_4S_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Prismen (W.). t $1H_2O$ (KEKULÉ). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Orthorhombische Prismen. Leicht löslich in heifsem ser, wenig in kaltem (1 Thl. löst sich in 5,1 Thle. Wasser von 15°) (STÄDELER). Fast slich in Alkohol; — $Ba_3(C_6H_3S_2O_7)_2 + 6H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen einer heifsen ng des Dibaryumsalzes mit Barythydrat in undeutlichen Krystallen mit $3H_2O$ aus. Schwerch in Wasser; löst sich viel leichter in einer Lösung des neutralen Salzes und krystallisirt ms mit $6H_2O$ (STÄDELER; vrgl. GRIESS). — $Pb_3(C_6H_3S_2O_7)_2 + 6H_2O$. Eine heifse Lösung des leisalzes scheidet beim Erkalten Schuppen des Tribleisalzes ab. Dasselbe ist in Wasser und ohol sehr schwer löslich. — $Ag_2.C_6H_4S_2O_7$. Warzen oder Blättchen, leicht löslich in Wasser, rer in Alkohol (GRIESS).

. β-Säure. *Bildung.* Man erhitzt ½ Stunde lang Phenoltrisulfonsäure mit etwas seer und 3 Thln. Kali auf 150° (SENHOFER, *J.* 1879, 749). — Syrupöse Masse; zert sich beim Trocknen. Geht beim Erhitzen mit Kali auf 240° in eine Dioxybenzolfonsäure über. — $K_2.C_6H_4S_2O_7 + 3\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Lange men, leicht löslich in Wasser.

Phenoltrisulfonsäure $C_6H_6S_3O_{10} = OH.C_6H_2(SO_3H)_3$ (OH : SO_3H : SO_3H : SO_3H = :4:6?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 6 Thln. Phenol mit 30 Thln. Vitriolöl und Thln. P_2O_5 auf 180° (SENHOFER, *A.* 170, 110). Aus Oxysulfobenzid $(OH.C_6H_4)_2SO_2$ l (3 Thln.) rauchender Schwefelsäure bei 180—190° (ANNAHEIM, *A.* 172, 30). — Die e Säure krystallisirt im Vacuum, über Schwefelsäure, in Nadeln oder kurzen Prismen. hält bei 100° noch $3\frac{1}{2}H_2O$ zurück. Sie ist sehr zerfliefslich und giebt mit Eisenorid eine intensiv blutrothe Färbung. Von Salpetersäure wird sie nicht angegriffen, hl aber von Bromwasser. Giebt beim Erhitzen mit Kali β-Phenoldisulfonsäure.

Salze: SENHOFER. — $Na_3.C_6H_3S_3O_{10} + 3H_2O$. — $K_3.C_6H_3S_3O_{10} + 4H_2O$. Tafeln. Wird der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; — $K_4.C_6H_2S_3O_{10} + 2H_2O$. Lange flache deln. — $Ba_3(C_6H_3S_3O_{10})_2 + 4H_2O$. Schuppen. Hält $10H_2O$ (ANNAHEIM). Sehr schwer lösl in Wasser. — $Cd_3(C_6H_3S_3O_{10})_2 + 7H_2O$. — $Pb_2.C_6H_2S_3O_{10}.2Pb(OH)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Krystallver, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_3.C_6H_3S_3O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Phenoltetrasulfonsäure (?) $OH.C_6H(SO_3H)_4$ (?). *Bildung.* Bei 3 stündigem Erzen von 1 Thle. Phenol mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 190—200° (ANNAHEIM, *A.* 172, 33). — $C_6H_2O(SO_3K)_4$. Kleine Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem sser.

Phenoltetrasulfonschwefelsäure $OH.C_6(SO_3H)_4(SO_4H)$ — s. Hydrochinon.

Sulfonsäuren der Phenoläther. **Anisolsulfonsäuren** $C_7H_8SO_4 = CH_3O.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anisol mit Schwefelsäure entstehen p- und Anisolschwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 201; CAHOURS, *A.* 52, 33). Beim Erhitzen von Methyloxysulfobenzid $(CH_3O.C_6H_4)_2SO_2$ mit Schwefelsäure auf 160—180° entsteht Anisolschwefelsäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 47), wahrscheinlich die p- und o-Säure. Eine Trennung er beiden isomeren Säuren ist nicht gut ausführbar. Rein erhält man jede der Säuren, enn man p- oder o-phenolsulfonsaures Kalium mit Kali, Jodmethyl und Holzgeist im ohr erhitzt (KEKULÉ). — Beide Kalisalze $CH_3O.C_6H_4.SO_3K$ krystallisiren in flachen Nadeln, lösen sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Wasser. Das o-Salz ist löslicher s das p-Salz. — $(CH_3O.C_6H_4.SO_3)_2Ca + 4H_2O$. Lange Nadeln (ANNAHEIM).

Anisoldisulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus Anisol der Anissäure und rauchender Schwefelsäure (ZERVAS, *A.* 103, 342). Aus Methyloxysulfobenzid und conc. Schwefelsäure bei 160—180°, neben Anisolmonosulfonsäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 47). — $CH_3O.C_6H_3(SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Monokline Krystalle (A.). Hält bei 100° $1H_2O$ rück (Z.).

Phenetolsulfonsäuren $C_8H_{10}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Das p- und Derivat werden aus p- oder o-phenolsulfonsaurem Kalium mit Kali, Jodäthyl und kohol erhalten (KEKULÉ, *Z.* 1867, 200). — p-phenetolsulfonsaures Kalium krystallisirt s Alkohol in langen platten Nadeln, das o-Salz in Blättchen. Dieses ist in Alkohol weit

Salze aus roher Phenolsulfonsäure dar. Dieselben werden daher häufig mit o-phenolsulfonsauren Salzen gemengt gewesen sein. — $NH_4.C_6H_5SO_4$ (M.). — Na.Ā + $2H_2O$. Prismen. — K.Ā. Sechsseitige Tafeln. Rhombische Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 558). Schmilzt nicht bei 260° (B., S.). — $Mg.Ā_2 + 7H_2O$ (M.). — $Ca.Ā_2 + 6H_2O$ (M.). — $Ba.Ā_2 + 3H_2O$. Nadeln (FREUND, *A.* 120, 85). Löslich in $2^1/_4$ Thln. Wasser von 15° (STÄDELER, *A.* 144, 296); — $Ba.C_6H_4SO_4 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich. Entsteht beim Versetzen des einbasischen Baryumsalzes mit heißem Barythydrat (STÄDELER). — $Zn.Ā_2 + 7H_2O$ (M.). — $Pb.Ā_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (B., S.) — $Mn.Ā_2 + 7H_2O$ (M.). — $Co.Ā_2 + 8H_2O$ (FREUND). — $Ni.Ā_2 + 8H_2O$ (FREUND). — $Cu.Ā_2 + 10H_2O$. Dicke, blaue Platten (B., S.). — Ag.Ā (SCHMITT, *A.* 120, 151).

p-phenolsulfonsaures Anilin krystallisirt in kleinen Blättchen, die sich leicht in heißem Wasser lösen und ziemlich leicht in kaltem. Das Salz schmilzt bei 170° und zerfällt in höherer Temperatur glatt in Phenol und p-Anilinsulfonsäure (KOPP, *B.* 4, 978; PRATESI, *B.* 4, 970). $C_6H_7N.C_6H_5O.SO_3H = NH_2.C_6H_4(SO_3H) + C_6H_5.OH$. — Das Anilinsalz der o-Phenolsulfonsäure zerfällt in gleicher Weise (KOPP). — o-Toluidinsalz. Tafelförmige Prismen. Schmilzt gegen 192°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 10,7 Thle. Salz (LECCO, *J.* 1874, 747). — p-Toluidinsalz. Prismen. Schmelzp.: 202°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 5,18 Thle. (LECCO).

Phenolsulfonsäurephenylester $C_{12}H_{10}SO_4 = OH.C_6H_4.SO_3.OC_6H_5$. *Bildung.* Beim Mischen von SO_3HCl mit 2 Mol. Phenol (MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 169; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 298). — Syrup. Zerfällt beim Lösen in Wasser in Phenol und Phenolsulfonsäure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Spec. Gew. = 1,25 (M.).

Anhydrid der Phenolsulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = (SO_3H).C_6H_4.O.SO_2.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (p-?) Phenolsulfonsäure mit überschüssigem $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 178, 171; vrgl. MAIKOPAR, *Z.* 1869, 299). — Man destillirt das überschüssige Phosphoroxychlorid ab und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser. Er wird hierauf in viel Wasser, in der Wärme, gelöst und durch $^1/_4$ Vol. Salzsäure und Abkühlen auf 0° ausgefällt. — Pulver. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, wenig in wasserfreiem Aether, äußerst wenig löslich in verdünnten Säuren. Verhält sich wie Gerbsäure: fällt Albuminate und Alkaloïde, gerbt thierische Haut, entfärbt Jodstärke. Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung. — Einbasische Säure. Das Kalium- und Natriumsalz sind orangefarben, glasartig, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Acetat $C_{14}H_{12}S_2O_8 = C_{12}H_9(C_2H_3O)S_2O_7$. Entsteht beim Kochen des Anhydrids $C_{12}H_{10}S_2O_7$ mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Gelbes Pulver, löslich in viel Wasser und daraus durch Säuren und Salze fällbar.

p-Phenolsulfonsäure(?). Beim Kochen des Diazoderivates der Hydrazobenzoldisulfonsäure mit Wasser entsteht eine Phenolsulfonsäure, welche beim Kochen mit Chromsäuregemisch Chinongeruch entwickelt, und deren Salze mit Eisenchlorid eine violette Färbung geben. $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + H_2O = 2C_6H_6SO_4 + N_4 + O$ (BRUNNEMANN, *A.* 202, 348).

$K.C_6H_5SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Sechsseitige Tafeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol.

4. **Phenylschwefelsäure** $C_6H_5O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* Normal im Pferdeharn, in kleinerer Menge im Harne vom Menschen und Hunde (BAUMANN, *B.* 9, 55; *H.* 2, 335). — *Bildung.* Innerlich eingenommenes Phenol erscheint im Harn als Phenylschwefelsäure (BAUMANN). — *Darstellung.* 100 Thle. Phenol und 60 Thle. KHO werden in 80—90 Thln. Wasser gelöst und in die 60—70° warme Lösung 125 Thle. feingepulvertes $K_2S_2O_7$ allmählich eingetragen. Das Gemenge wird 8—10 Stunden lang auf 60—70° erwärmt und dann mit siedendem Alkohol (von 95%) extrahirt (BAUMANN, *B.* 11, 1907). — Die freie Phenylschwefelsäure ist sehr unbeständig. In wässriger oder alkoholischer Lösung zerfällt sie rasch in Phenol und Schwefelsäure. — Das Kaliumsalz $K.C_6H_5SO_4$ krystallisirt aus starkem Alkohol in Blättchen, aus Alkohol von 60% in rhombischen Tafeln (BODEWIG, *J.* 1877, 558). Es löst sich in 7 Thln. Wasser von 15°. Kaum löslich in kaltem, absolutem Alkohol, etwas leichter in siedendem. Sehr beständig gegen Alkalien: wird von conc. Kalilauge selbst bei 150° nur langsam angegriffen; zerfällt aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf über 100°. Das trockne Salz zersetzt sich zum Theil schon unter 100°; bei 150—160° geht es unter Schmelzung völlig in das isomere p-phenolsulfonsaure Kalium über. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure zerfällt es rasch in Phenol und $KHSO_4$ (*B.* 9, 1908). — $Ba(C_6H_5SO_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Phenoldisulfonsäuren $C_6H_6S_2O_7 = OH.C_6H_3(SO_3H)_2$. 1. α-Säure ($OH:SO_3H:SO_3H$ = 1:2:4?). *Bildung.* Aus Diazobenzolsulfat und conc. Schwefelsäure (GRIESS, *A.* 137, 69). Beim Erwärmen von Phenol mit Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1866, 693). — *Darstellung.* 1 Thl. Phenol wird mit 4 Thln. eines Gemisches gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure gelinde im Wasserbade erhitzt, bis SO_2 auftritt. Dann verdünnt man

t Wasser und sättig mit Baryt. Aus der Lösung krystallisirt disulfonsaures Baryum (KEKULÉ, Arch. d. org. Chemie 3, 236). — Die freie Säure krystallisirt in warzig gruppirten Nadeln. e ist zerfliefslich und löst sich äufserst leicht in Wasser und Alkohol. Mit Salpetersäure liefert sie schon in der Kälte Pikrinsäure. Die freie Säure und ihr Baryumsalz ben mit Eisenchlorid eine rubinrothe Färbung (STÄDELER, A. 144, 299). Giebt beim chmelzen mit Aetzkali Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ und Brenzkatechinsulfonsäure und im Schmelzen mit Aetznatron dieselben Produkte, sowie Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ BARTH, SCHMIDT, B. 12, 1260).

Salze: WEINHOLD, A. 143, 58; vrgl. ENGELHARDT, LATSCHINOW, Z. 1868, 270. Die zweibasischen Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die dreibasischen Salze lösen sich schwer in Wasser. — $K_2.C_6H_4S_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Prismen (W.). Hält $1H_2O$ (KEKULÉ). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Orthorhombische Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem (1 Thl. löst sich in 5,1 Thle. Wasser von 15°) (STÄDELER). Fast unlöslich in Alkohol; — $Ba_3(C_6H_3S_2O_7)_2 + 6H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen einer heifsen Lösung des Dibaryumsalzes mit Barythydrat in undeutlichen Krystallen mit $3H_2O$ aus. Schwerlöslich in Wasser; löst sich viel leichter in einer Lösung des neutralen Salzes und krystallisirt daraus mit $6H_2O$ (STÄDELER; vrgl. GRIESS). — $Pb_3(C_6H_3S_2O_7)_2 + 6H_2O$. Eine heifse Lösung des Dibleisalzes scheidet beim Erkalten Schuppen des Tribleisalzes ab. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. — $Ag_2.C_6H_4S_2O_7$. Warzen oder Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (GRIESS).

2. β-Säure. *Bildung.* Man erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde lang Phenoltrisulfonsäure mit etwas Wasser und 3 Thln. Kali auf 150° (SENHOFER, J. 1879, 749). — Syrupöse Masse; zersetzt sich beim Trocknen. Geht beim Erhitzen mit Kali auf 240° in eine Dioxybenzolsulfonsäure über. — $K_2.C_6H_4S_2O_7 + 3\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser.

Phenoltrisulfonsäure $C_6H_6S_3O_{10} = OH.C_6H_2(SO_3H)_3$ (OH : SO_3H : SO_3H : SO_3H = 2:4:6?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 6 Thln. Phenol mit 30 Thln. Vitriolöl und Thln. P_2O_5 auf 180° (SENHOFER, A. 170, 110). Aus Oxysulfobenzid $(OH.C_6H_4)_2SO_2$ und (3 Thln.) rauchender Schwefelsäure bei 180—190° (ANNAHEIM, A. 172, 30). — Die Säure krystallisirt im Vacuum, über Schwefelsäure, in Nadeln oder kurzen Prismen. Sie hält bei 100° noch $3\frac{1}{2}H_2O$ zurück. Sie ist sehr zerfliefslich und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung. Von Salpetersäure wird sie nicht angegriffen, wohl aber von Bromwasser. Giebt beim Erhitzen mit Kali β-Phenoldisulfonsäure.

Salze: SENHOFER. — $Na_3.C_6H_3S_3O_{10} + 3H_2O$. — $K_3.C_6H_3S_3O_{10} + 4H_2O$. Tafeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; — $K_4.C_6H_2S_3O_{10} + 2H_2O$. Lange flache Nadeln. — $Ba_3(C_6H_3S_3O_{10})_2 + 4H_2O$. Schuppen. Hält $10H_2O$ (ANNAHEIM). Sehr schwer löslich in Wasser. — $Cd_3(C_6H_3S_3O_{10})_2 + 7H_2O$. — $Pb_2.C_6H_2S_3O_{10}.2Pb(OH)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_3.C_6H_3S_3O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Phenoltetrasulfonsäure (?) $OH.C_6H(SO_3H)_4$ (?). *Bildung.* Bei 3 stündigem Erhitzen von 1 Thle. Phenol mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 190—200° (ANNAHEIM, A. 172, 33). — $C_6H_2O(SO_3K)_4$. Kleine Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenoltetrasulfonschwefelsäure $OH.C_6(SO_3H)_4(SO_4H)$ — s. Hydrochinon.

Sulfonsäuren der Phenoläther. **Anisolsulfonsäuren** $C_7H_8SO_4 = CH_3O.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anisol mit Schwefelsäure entstehen p- und o-Anisolschwefelsäure (KEKULÉ, Z. 1867, 201; CAHOURS, A. 52, 33). Beim Erhitzen von Methyloxysulfobenzid $(CH_3O.C_6H_4)_2SO_2$ mit Schwefelsäure auf 160—180° entsteht Anisolschwefelsäure (ANNAHEIM, A. 172, 47), wahrscheinlich die p- und o-Säure. Eine Trennung der beiden isomeren Säuren ist nicht gut ausführbar. Rein erhält man jede der Säuren, wenn man p- oder o-phenolsulfonsaures Kalium mit Kali, Jodmethyl und Holzgeist im Rohr erhitzt (KEKULÉ). — Beide Kalisalze $CH_3O.C_6H_4.SO_3K$ krystallisiren in flachen Nadeln, lösen sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Wasser. Das o-Salz ist löslicher als das p-Salz. — $(CH_3O.C_6H_4.SO_3)_2Ca + 4H_2O$. Lange Nadeln (ANNAHEIM).

Anisoldisulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus Anisol oder Anissäure und rauchender Schwefelsäure (ZERVAS, A. 103, 342). Aus Methyloxysulfobenzid und conc. Schwefelsäure bei 160—180°, neben Anisolmonosulfonsäure (ANNAHEIM, A. 172, 47). — $CH_3O.C_6H_3(SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Monokline Krystalle (A.). Hält bei 100° $1H_2O$ zurück (Z.).

Phenetolsulfonsäuren $C_8H_{10}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Das p- und o-Derivat werden aus p- oder o-phenolsulfonsaurem Kalium mit Kali, Jodäthyl und Alkohol erhalten (KEKULÉ, Z. 1867, 200). — p-phenetolsulfonsaures Kalium krystallisirt aus Alkohol in langen platten Nadeln, das o-Salz in Blättchen. Dieses ist in Alkohol weit

löslicher als das p-Salz. — Beim Behandeln von Phenetol $C_2H_5O.C_6H_5$ mit conc. Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Baryt trennt. Das schwerer lösliche Baryumsalz (der p-Säure?) $(C_2H_5OC_6H_4.SO_3)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt, löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser und wenig in heifsem. — Das leichter lösliche Baryumsalz (der o-Säure?) ist amorph und sehr leicht löslich (OPL, LIPPMANN, *Z.* 1869, 470).

Phenetoldisulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_3(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von diazobenzoldisulfonsaurem Kalium (aus Anilin-o-Disulfonsäure dargestellt) mit absolutem Alkohol, unter Druck. $C_6H_3N_2S_2O_6.K + C_2H_6O = C_2H_5O.C_6H_4.S_2O_6.K + N_2$ (ZANDER, *A.* 198, 25). — Sehr zerfliefsliche, feine Nadeln. — $K_2.C_8H_8S_2O_7 + H_2O$. — Ba.Ā + $2H_2O$ oder + $3H_2O$. Krystallisirt beim raschen Eindampfen mit $2H_2O$, sonst mit $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Chlorid $C_2H_5O.C_6H_3(SO_2Cl)_2$. Sechsseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 106—108°.

Amid $C_2H_5O.C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 233°.

Aethylendiphenolsulfonsäure $C_{14}H_{14}S_2O_8 = C_2H_4.(OC_6H_4.SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenphenyläther und conc. H_2SO_4 bei 120° (LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). — $C_2H_4(OC_6H_4.SO_3)_2Ba$ (bei 120°). Krystallpulver, in siedendem Wasser wenig löslich. — Pb.Ā (bei 120°). Blätter, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem.

Phenyloxyddisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = O(C_6H_4.SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenyläther $(C_6H_5)_2O$ mit dem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure auf 100° (FITTIG, *A.* 125, 329; HOFFMEISTER, *A.* 159, 204). — Die freie Säure ist ein Syrup, der bei langem Stehen im Exsiccator krystallisirt. Zerfliefslich. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Reaktion. — $Na_2.C_{12}H_8S_2O_7 + xH_2O$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ba.Ā. (bei 120°) Krystallpulver. Löst sich in heifsem Wasser nur wenig mehr als in kaltem. Das trockne Salz löst sich nur langsam in Wasser. Unlöslich in Alkohol. — Ag_2.Ā. Warzen, leicht löslich in Wasser (H.).

Sulfonsäuren der substituirten Phenole.

Chlorphenolsulfonsäuren $C_6H_5ClSO_4 = OH.C_6H_3Cl.SO_3H$. 1. γ- oder o-Chlorphenolsulfonsäure $C_6H_5ClSO_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Chlorphenol mit rauchender Schwefelsäure. Wirkt letztere in der Kälte auf Chlorphenol ein, so entsteht daneben wenig der δ-Säure. Man verdünnt die Masse mit Wasser, setzt Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und erhält beim Verdunsten zunächst Krystalle des δ-Calciumsalzes und dann das γ-Salz (KRAMERS, *A.* 173, 331). — Die freie Säure scheidet sich aus heifser, wässriger Lösung in Blättchen mit $1H_2O$ ab. Sie ist zerfliefslich. Löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Zersetzt sich über 80°. — $Na.C_6H_4ClSO_4 + H_2O$; — $Na_2.C_6H_3ClSO_4 + 3H_2O$. Fast unlöslich in Alkohol. (Das Mononatriumsalz ist in Alkohol äufserst löslich). — $K.C_6H_4ClSO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Grofse Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 7,11 Thln. Wasser von 9°; — $K_2.C_6H_3ClSO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Monokaliumsalz und (1 Mol.) Aetzkali. — Blätter; sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_6H_4ClSO_4)_2 + H_2O$. Krystalle, sehr löslich in Wasser und Alkohol; — $Ca.C_6H_3ClSO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2,64 Thln. Wasser von 12°. In Alkohol fast unlöslich. In der wässrigen Lösung wird durch CO_2 Calciumcarbonat gefällt. — $Ba(C_6H_4ClSO_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb(C_6H_4ClSO_4)_2 + 4H_2O$. Kleine rhombische Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol; — $Pb.C_6H_3ClSO_4 + H_2O$. Pulver. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol gar nicht. — $Cu(C_6H_4ClSO_4)_2 + 4H_2O$.

2. δ- oder o-Chlorphenolsulfonsäure. *Bildung.* Siehe γ-o-Chlorphenolsulfonsäure (KRAMERS). — $K.C_6H_4ClSO_4$. Blättchen. — $Ca.C_6H_3ClSO_4 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 44,58 Thln. Wasser von 11°. Unlöslich in Alkohol.

3. o-Chlorphenolsulfonsäure (?) (β-Säure). *Bildung.* Beim Lösen von (nicht völlig reinem) p-Chlorphenol in (1 Mol.) rauchender Schwefelsäure erhielten PETERSEN und BAEHR (*A.* 157, 129) einmal, ausser der p-Chlorphenolsulfonsäure, noch eine kleine Menge einer anderen Säure. Aus der Lösung der gemischten Kaliumsalze krystallisirte zunächst das Kaliumsalz der zweiten Säure in wasserfreien kleinen Säulen. — $K.C_6H_4ClSO_4$. In Wasser etwas schwerer löslich als das Salz der p-Chlorphenolsulfonsäure. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich erst über 350° unter Schwärzung.

Das Kaliumsalz verhält sich gegen Reagenzien ganz wie jenes der p-Chlorphenolschwefelsäure. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Pyrogallol, mit Eisenchlorid erzeugt es dieselbe violette Färbung wie das Salz der p-Säure und mit Salpetersäure wird ebenfalls p-Chlordinitrophenol gebildet. Vielleicht sind diese Reaktionen durch einen Rückhalt an p-Salz zu erklären.

4. p-Chlorphenolsulfonsäure (α-Säure). *Bildung.* Beim Lösen von p-Chlorphenol in (1 Mol.) rauchender Schwefelsäure bei 100°. Wird über 100° erhitzt oder

sehr rauchende Schwefelsäure genommen, so entsteht Disulfonsäure. Man entfernt die freie Schwefelsäure durch Baryt und neutralisirt dann mit K_2CO_3 (PETERSEN, BÄHR, A. 157, 128). — Die freie Säure krystallisirt mit $1H_2O$ in Tafeln. Zerfließlich. Schmelzp.: 75—76°. Giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive bläulich-violette Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Pyrogallol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) erzeugt p-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°). Die Salze lösen sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. — $NH_4.C_6H_4ClSO_4$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 230°. — $Li.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A}$ Nadeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Große monokline Pyramiden. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 3,25 Thln. Wasser von 20°; in 2,24 Thln. von 100°. Krystallisirt aus starkem Weingeist mit $1H_2O$ in quadratischen Täfelchen und aus absol. Alkohol, wasserfrei, in kleinen Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol; — $Ba.C_6H_3ClSO_4 + 2H_2O$. Fällt in kleinen Nadeln aus beim Versetzen einer heißen Lösung des einbasischen Salzes mit Barytwasser. Sehr schwer löslich in Wasser. — $3Pb.\bar{A}_2 + 2PbO + 4H_2O$. Scheidet sich bei einigem Stehen in Krystallen aus, wenn eine Lösung des Kaliumsalzes mit Bleizucker versetzt wird. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Aeußerst leicht löslich in Wasser.

p-Chlorphenetolsulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3Cl.SO_3H$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz der p-Chlorphenolsulfonsäure mit KHO und Jodäthyl bei 140° (P., B.). — $C_8H_8ClSO_4.K$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Schmelzp.: 260°.

Chlorphenoldisulfonsäure $C_6H_4Cl_2S_2O_7 = OH.C_6H_2Cl.(SO_3H)_2$. 1. Säure aus Trichlorphenol (OH:SO_3H:Cl:SO_3H = 1:2:4:6). *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorphenolsulfonsäure, aus Trichlorphenol und Kaliumsulfit bei 170° (ARMSTRONG, HARROW, J. 1876, 444). — Giebt beim Behandeln mit conc. Salpetersäure p-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°).

2. Aus p-Chlorphenol und überschüssiger, rauchender Schwefelsäure bei 100° (PETERSEN, BÄHR, *A.* 157, 153). — Wahrscheinlich identisch mit der obigen Säure. Das Baryumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

Dichlorphenolsulfonsäuren $C_6H_4Cl_2SO_4 = OH.C_6H_2Cl_2.SO_3H$. 1. Dichorphenol-sulfonsäure (OH : Cl : SO_3H : Cl = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Chloriren von p-Phenolsulfonsäure (KOLBE, GAUHE, *A.* 147, 76). — *Darstellung.* 10 Thle. trockenes p-sulfonsaures Kalium werden mit 3 Thln. $KClO_3$ innig gemischt und das Gemenge mit 22 Thln. roher Salzsäure übergossen. Bei zu lebhafter Reaktion muss abgekühlt werden. Es scheidet sich dichlorphenolsulfonsaures Kalium aus, das man abfiltrirt, mit Alkohol und Aether wäscht und aus Wasser umkrystallisirt. — ARMSTRONG, (*Z.* 1871, 516) wendet 40 Thle. roher Salzsäure an und erhält dann eine Fällung von KCl, während das sulfonsaure Salz in Lösung geht. — Die freie Säure krystallisirt, im Exsiccator, in rhombischen Tafeln oder Säulen. Sie ist zerfließlich. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit HNO_3 entsteht zunächst Dichlor-p-Nitrophenol und dann o-Chlor-m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 110—111°) (ARMSTRONG). — $K.C_6H_3Cl_2SO_4$ (bei 100°). Schuppen. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem. — $Na.C_6H_3Cl_2SO_4 + 2H_2O$ (bei 100°).

2. Dichlor-o-Phenolsulfonsäure (OH : Cl : Cl : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus Dichlorphenol und SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 678). Aus Trichlorphenol und Kaliumsulfit bei 170° (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 447). — Das Kaliumsalz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Behandeln mit Salpetersäure (sp. Gew. = 1,36) erzeugt es o-Nitrodichlorphenol (Schmelzp.: 121,5°).

Trichlorphenolsulfonsäure $C_6H_3Cl_3SO_4 = OH.C_6HCl_3.SO_3H$. *Bildung.* Aus Trichlorphenol und SO_3HCl. — Die Säure zerfällt schon beim Stehen ihrer wässrigen Lösung in Trichlorphenol und Schwefelsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 679).

Bromphenolsulfonsäuren $C_6H_5BrSO_4 = OH.C_6H_3Br.SO_3H$. 1. Brom-o-Phenolsulfonsäure (OH : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4) (?). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässrige Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kalium entsteht wesentlich dibromphenolsulfonsaures Salz, das zunächst auskrystallisirt (SENHOFER, *A.* 156, 114). — Die freie Säure krystallisirt. Sie ist sehr zerfließlich. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie das gleiche Produkt [$C_6H_3(OH)_3$?], wie die Brom-p-Phenolsulfonsäure. — $K.C_6H_4BrSO_4$. Nadeln. — $Ba(C_6H_4BrSO_4)_2$. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Cu(C_6H_4BrSO_4)_2$.

2. Brom-p-Phenolsulfonsäure (OH : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässrige Lösung von p-phenolsulfonsaurem Kalium entsteht wesentlich dibromphenolsulfonsaures Salz und nur wenig monobromsulfonsaures. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt zunächst das dibromsulfonsaure Salz aus (SENHOFER, *A.* 156, 108). — $K.C_6H_4BrSO_4$ (getrocknet). Vierseitige, abgestutzte Prismen. Fällt Bleiessig. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung.

Bromphenetolsäure $C_2H_5O.C_6H_3Br.SO_3H + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen

einer Lösung von phenetolsulfonsaurem Kalium mit Brom (LIPPMANN, *J.* 1870, 73[...] Die freie Säure ist krystallinisch, zerfliefslich. — $K(C_2H_5O.C_6H_3BrSO_3)$. Lange Spief[...] Das Baryumsalz bildet Schuppen, die auch in heifsem Wasser schwer löslich sind.

Bromphenoldisulfonsäure $C_6H_5BrS_2O_7 = OH.C_6H_2Br(SO_3H)_2(OH:SO_3H:SO_3[...]$ $= 1:2:4:6)$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wä[...] Lösung von phenoldisulfonsaurem Kalium scheiden sich zunächst wenige gelbe Kry[...] von dibromphenolsulfonsaurem Kalium aus. Aus dem Filtrat krystallisirt das Sal[...] Bromphenoldisulfonsäure (SCHMIDT, *B.* 11, 852). Wendet man überschüssiges Brom[...] so entsteht Tribromphenol und daneben Phenoldisulfonsäure, KBr und H_2SO_4. — [...] freie Säure krystallisirt. Sie ist zerfliefslich, löst sich leicht in Alkohol, schwierig[...] Aether. Mit Salpetersäure liefert sie Pikrinsäure. Die Säure sowie ihre Salze erz[...] mit Eisenchlorid eine tief rubinrothe Färbung. — $K_2.C_6H_3BrS_2O_7$. Rhombische T[...] Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Schwer löslich in k[...] Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, etwas löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$.

Dibromphenolsulfonsäuren $C_6H_4Br_2SO_4 = OH.C_6H_2Br_2.SO_3H$. 1. Dib[...] o-Phenolsulfonsäure $(OH:Br:Br:SO_3H = 1:2:4:6)$. *Bildung.* Beim Eint[...] von Brom in eine wässrige Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kalium (SENHOFE[...] 156, 110). Entsteht in kleiner Menge aus phenoldisulfonsaurem Kalium und (1 Mol.) [...] (SCHMIDT, *B.* 11, 855). — Die freie Säure krystallisirt und ist zerfliefslich. Sie [...] schon durch Bleizucker gefällt (Unterschied von Dibrom-p-Phenolsulfonsäure). Gieb[...] Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Die im Vacuum bei 100° getrocknete [...] schmilzt bei 118—120°. — $K.C_6H_3Br_2SO_4$. Nadeln. Krystallisirt auch wasserhaltig in [...]chen; — $K_2.C_6H_2Br_2SO_4$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in W[...] — $Ba(C_6H_3Br_2SO_4)_2$. Schwer lösliche Blättchen; — $Ba.C_6H_2Br_2SO_4$. — $Cd.C_6H_2Br_2SO_4 + 1^1/[...]$ — $Pb.C_6H_2Br_2SO_4$. Wird durch Fällen des Monokaliumsalzes mit Bleizucker erhalten.

2. Dibrom-p-Phenolsulfonsäure $(OH:Br:SO_3H:Br = 1:2:4:6)$. *Bild*[...] Beim Kochen von Dibromdiazobenzolsulfonsäure (S. 990) mit Wasser (SCHMITT, *A.* [...] 161). Beim Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung von p-phenolsulfonsaurem K[...] (SENHOFER, *A.* 156, 103). — Kleine rektanguläre Tafeln. Sehr leicht löslich in W[...] und Alkohol, schwerer in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Fär[...] Wird von Bleiessig, aber nicht von Bleizucker gefällt. — $K.C_6H_3Br_2SO_4 + H_2O$. N[...] Krystallisirt auch wasserfrei in Blättchen; — $K_2.C_6H_2Br_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. [...]steht beim Versetzen des sauer reagirenden Monokaliumsalzes mit K_2CO_3. — $Ba(C_6H_3Br_2[...]$ $+ 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag; — $Ba.C_6H_2Br_2SO_4 + 4H_2O$. Lange Nadeln, in W[...] leichter löslich als das einbasische Salz.

Nitrophenolsulfonsäuren $C_6H_5NSO_6 = OH.C_6H_3(NO_2)(SO_3H)$.

1. p-Nitro-o-Phenolsulfonsäure $C_6H_5NSO_6 + 3H_2O$ $(OH:SO_3H:NO_2 = 1:[...]$ *Bildung.* Aus p-Nitrophenol und rauchender Schwefelsäure (POST, *A.* 205, 38; KÖ[...] *J.* 1872, 604), aber nicht mit SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 322). Beim Nitrire[...] o-Phenolsulfonsäure (STUCKENBERG, *A.* 205, 45). — *Darstellung.* Man mischt p[...]phenol mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure, unter starker Abkühlung, verdünn[...] Wasser und fällt mit $BaCl_2$. Das Filtrat giebt nach dem Abdampfen und Neutralisire[...] NH_3 einen Niederschlag des Baryumsalzes der Nitrophenolsulfonsäure (POST). — Die Säure krystallisirt in rothen Prismen oder in farblosen Nadeln und Tafeln. Verlie[...] Krystallwasser bei 100° vollständig und beginnt bei 110° sich zu zersetzen. Mit [...]chlorid erzeugt die Säure eine tief rothbraune Färbung. Sie ist zerfliefslich.

Salze: KÖRNER. — $Na.C_6H_4NSO_6 + 2H_2O$. Farblose Prismen, äufserst löslich in W[...] — $Na_2.C_6H_3NSO_6 + 2H_2O$. Gelbrothe Krystalle, wenig löslich. — $K.C_6H_4NSO_6$. F[...] Krystalle, in Wasser wenig löslich; — $K_2.C_6H_3NSO_6 + H_2O$. Orangerothe Nadeln, [...] löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_4NSO_6)_2 + 3H_2O$. Farblose trikline Prismen; — $Ca.C_6H_3N[...]$ $2^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, sehr we[...] Alkohol. Verliert erst bei 200° alles Wasser (POST; STUCKENBERG). — $Ba(C_6H_4NS[...]$ H_2O; — $Ba.C_6H_3NSO_6 + 2H_2O$. Citronengelbe, rhombische Täfelchen. Aeufserst wenig in Wasser (POST). — $Pb(C_6H_4NSO_6)_2 + 1^1/_2H_2O$. Farblose, atlasglänzende Nadeln; fa[...] löslich in Wasser (POST). — $Cu.C_6H_3NSO_6$. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag, un[...] in Wasser; krystallisirt aus NH_3 in kleinen, dunkelgrünen, fast schwarzen Prismen (P.).

2. o-Nitro-p-Sulfonsäure $C_6H_5NSO_6 + 3H_2O$ $(OH:NO_2:SO_3H = 1:2:4)$. *Bil*[...] Aus o-Nitrophenol und rauchender Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 641) oder mit S[...] (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 321; vrgl. MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 171). Beim Nitrire[...] p-Phenolsulfonsäure (KOLBE, GAUHE, *A.* 147, 71; vrgl. KEKULÉ, *B.* 3, 332; KÖRN[...] 1872, 605). Beim Kochen von Bromnitrobenzolsulfonsäure $(Br:NO_2:SO_3H = 1:2:4)$ mit[...]lauge (GOSLICH, *A.* 180, 105). — *Darstellung.* Man löst o-Nitrophenol in rauchender Sc[...]säure, erhitzt nach einiger Zeit gelinde, verdünnt mit Wasser und giebt dann $PbCO_3$ oder

lium, bis die Flüssigkeit tief orangegelb wird. Man filtrirt und fällt den gelösten Baryt (oder das Blei) aus (KEKULÉ). — 1 Thl. trocknes p-phenolsulfonsaures Kalium wird mit 1 Thl. Salpeter innig gemengt und dann mit 1 Thl. Schwefelsäure, die vorher mit 5 Thln. Wasser verdünnt ist, übergossen. Man erhitzt das Gemenge, bis Gasentwicklung eintritt, und entfernt dann das Feuer. Beim Erkalten krystallisirt nitrophenolsulfonsaures Kalium, das man mit absol. Alkohol und Aether wäscht und dann aus Wasser umkrystallisirt (KOLBE, GAUHE).

Die freie Säure krystallisirt aus heißem Wasser in platten Nadeln. Sie schmilzt bei 51,5° und im wasserfreien Zustande bei 122° (KEKULÉ). Leicht löslich in Wasser und Alkohol und auch etwas in Aether. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_4$ (K., G.). — $Na.C_6H_4(NO_2)SO_4 + 3H_2O$; — $Na_2.C_6H_3(NO_2)(SO_4) + 3H_2O$ (KEKULÉ). — $K.C_6H_4(NO_2)SO_4$. Blassgelbe Nadeln; — $K_2.C_6H_3(NO_2)SO_4 + H_2O$. Orangerothe Nadeln, in Wasser leichter löslich als das Monokaliumsalz (KEKULÉ; KÖRNER). Hält $2H_2O$ (ARMSTRONG); hält $^1/_2H_2O$ (GOSLICH). — $Ba(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2 + H_2O$ (KEKULÉ); — $Ba.C_6H_3(NO_2).SO_4 + 2H_2O$ (K., G.). Rothe Krystalle, wenig löslich in Wasser. — $Pb(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2$ (bei 100°). Kurze, dicke, gelbe Nadeln (K., G.). — $Ca(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2$ (bei 100°) (K., G.).

Nitrophenoldisulfonsäure $C_6H_5NS_2O_9 = OH.C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Dinitrobenzoldisulfonsäure wird durch Schwefelammonium in Amidonitrobenzoldisulfonsäure übergeführt und Letztere mit salpetriger Säure behandelt (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Sehr leicht lösliche, mikroskopische Nadeln. — $Ba.C_6H_3NS_2O_9 + 2H_2O$. Wird aus wässriger Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

Dinitrophenolsulfonsäure $C_6H_4N_2SO_8 = OH.C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)$. 1. Säure aus Phenoldisulfonsäure. *Bildung.* Beim Nitriren von Phenoldisulfonsäure (POST, *B.* 7, 1323).

2. Dinitro-p-Phenolsulfonsäure $OH.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Eindampfen der Phenolsulfonsäure aus Hydrazobenzoldisulfonsäure (S. 1066) mit conc. Salpetersäure (BRUNNEMANN, *A.* 202, 348). Man erhält das saure Kaliumsalz direkt, wenn man eine mit salpetriger Säure gesättigte und gelb gewordene Lösung von m-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kalium zur Trockne verdunstet und den Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt (BALENTINE, *A.* 202, 358). — Schiefrhombische, grünliche Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether. Verliert bei 100° das Krystallwasser und zersetzt sich bei 160°. — $K.C_6H_3N_2SO_8 + ^1/_2H_2O$. Gelbe, vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol; — $K_2.C_6H_2N_2SO_8 + 2H_2O$. Rothe, rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol (BLNTN). — $Ba.C_6H_2N_2SO_8 + xH_2O$. Krystallisirt schwer; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (BLNTN). — $Pb.C_6H_2N_2SO_8 + xH_2O$. Wie das Baryumsalz (BLNTN).

Trinitrophenol-m-Sulfonsäure $C_6H_3N_3SO_{10} = OH.C_6H(NO_2)_3.SO_3H$ ($OH : NO_2 : SO_3H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Phenolsulfonsäure mit conc. Salpetersäure (BERNDSEN, *A.* 177, 97). — $K.C_6H_2N_3SO_{10} + H_2O$. Kleine orangerothe, rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_2N_3SO_{10})_2 + 3H_2O$. Gelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Chlornitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4ClNSO_6 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).SO_3H$.

1. Chlornitro-p-Sulfonsäure ($OH:Cl:SO_3H:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von dichlor-p-phenolsulfonsaurem Kalium mit Salpetersäure, in der Kälte (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 519). Beim Nitriren (welcher?) Sulfonsäure des o-Chlorphenols (ARMSTRONG, *B.* 7, 405). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure o-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 111°) und mit Chlor Dichlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 121°). — $K.C_6H_3ClNSO_6 + ^1/_2H_2O$. Hellgelbe Nadeln, sehr leicht löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem: — $K_2.C_6H_2ClNSO_6$. Aeußerst leicht löslich in heißem Wasser, mäßig in kaltem.

2. Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von nitrophenol-p-sulfonsaurem Kalium erhielten ARMSTRONG und BROWN (*Soc.* [2] 10, 869) eine Chlornitrophenolsulfonsäure, deren Dikaliumsalz kleine orangegelbe, prismatische Nadeln bildete. Sie halten die Säure für verschieden von der obigen. Ihrer Bildungsweise nach müssten aber beide Säuren indentisch sein.

Bromnitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4BrNSO_6 = OH.C_6H_2Br(NO_2)(SO_3H)$. 1. Brom-Nitrophenol-o-Sulfonsäure ($OH : SO_3H : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Bromiren einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenol-o-Sulfonsäure (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 91). — Das Ammoniaksalz bildet gelbe, glänzende Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser. (Reindarstellung der Säure). — $Ca.C_6H_2BrNSO_6 + 3H_2O$. Citronengelbe Nadeln von mittlerer Löslichkeit. — $Ba.C_6H_2BrNSO_6 + 3H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_6H_2BrNSO_6(Pb.OH)_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, gelbe Blättchen; fast unlöslich in Wasser.

2. Bromnitrophenolsäuren wurden aufserdem von ARMSTRONG (*Soc.* [2] 10, 85 865, 869) bei folgenden Reaktionen erhalten:

α-Säure. *Bildung.* Beim Nitriren von Dibrom-p-Phenolsulfonsäure.

β-Säure. *Bildung.* Beim Nitriren roher Dibrom-p-Phenolsäure, wahrscheinlich i folge eines Gehaltes an Monobrom-p-Phenolsulfonsäure.

γ-Säure. *Bildung.* Beim Nitriren von gebromter Phenoldisulfonsäure. Beim Behandeln von o-nitrophenol-p-sulfonsaurem Kalium, in alkoholischer Lösun mit Brom.

Jodnitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4JNSO_6 = OH.C_6H_2J(NO_2).SO_3H$. 1. Jod p-Nitrophenol-o-Sulfonsäure ($OH:SO_3H:NO_2:J = 1:2:4:6$). *Bildung.* Bei Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenol-o-Sulfonsäure mit Jod un Quecksilberoxyd (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 88). Man fällt die Lösung mit Wasse destillirt aus dem Filtrat den Alkohol ab und neutralisirt den Rückstand mit NH_3. E krystallisirt zunächst das Ammoniaksalz der jodirten Säure. — Das Ammoniaksalz bilde gelbe Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_6H_2JNSO_6 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln vo mittlerer Löslichkeit. — $Ba.C_6H_2JNSO_6 + 3H_2O$. Lange, gelbe Nadeln, in Wasser mäfsig löslich — $C_6H_2JNSO_6(Pb.OH)_2 + 2^1/_2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

2. Jod-o-Nitrophenol-p-Sulfonsäure ($OH:J:SO_3H:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Nitrophenol-p-Sulfonsäure mit Jod- und Quecksilberoxyd (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* (2) 10, 869). — $K.C_6H_3JNSO_6$. Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; — $K_2.C_6H_2JNSO_6$. Roth Krystalle. — Das Baryumsalz bildet blassgelbe Nadeln, hält $4H_2O$ und löst sich wenig in Wasser.

Amidophenolsulfonsäuren $C_6H_7NSO_4 = OH.C_6H_3(NH_2).SO_3H$. 1. p-Amidophenol-o-Sulfonsäure $C_6H_7NSO_4 + H_2O$($OH:SO_3H:NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Chinonchlorimid $C_6H_4\langle^{NCl}_{O}$ mit conc. Natriumdisulfitlösung oder beim Erwärmen von salzsaurem p-Amidophenol mit rauchender Schwefelsäure (SCHMITT, BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 7). Durch Reduktion von p-Nitro-o-Phenolsulfonsäure (POST, *A.* 205, 49, 62). — Sehr kleine Würfel oder feine Nadeln. 1 Thl. löst sich in etwa 1500 Thln. Wasser von 14° (P.). Unlöslich in Alkohol und Aether. Nicht schmelzbar. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Leicht löslich in Alkalien; die ammoniakalische Lösung reducirt sofort Silberlösung. Giebt beim Bromiren viel Bromanil. Liefert mit PCl_5 ein krystallisirtes Chlorid ($C_6H_6NSO_3.Cl$?), und dieses mit Anilin das Anilid. — Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig.

$Ba.C_6H_5NSO_4$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag, der beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ niederfällt (BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 51).

Anilid $C_{12}H_{12}N_2SO_3 = OH.C_6H_3(NH_2)SO_2.NH(C_6H_5)$. Kleine, derbe Krystalle Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroïn (POST).

2. o-Amidophenol-p-Sulfonsäure $C_6H_7NSO_4 + ^1/_2H_2O$ ($OH:NH_2:SO_3H = 1:2:4$) *Bildung.* Aus o-Amidophenol und rauchender Schwefelsäure oder beim Reduciren von o-Nitrophenol-p-Sulfonsäure (POST, *A.* 205, 51). — Kurze, monokline Säulen. Löslich in etwa 100 Thln. Wasser von 14°. Nicht schmelzbar.

Anilid $C_{12}H_{12}N_2SO_3 = OH.C_6H_3(NH_2)SO_2.NH(C_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 205° Unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig (POST).

Diazophenolschwefelsäuren $C_6H_6N_2SO_4 = OH.C_6H_4N_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von p- oder o-Diazophenol mit conc. Natriumdisulfitlösung entstehen diazophenolsulfonsaure Natriumsalze. Durch Zusatz von KCl bewirkt man die Abscheidung der schwerer löslichen Kaliumsalze (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 51). $C_6H_4N_2O + NaHSO_3 = OH.C_6H_4N_2.SO_3Na$. — o-Salz $K.C_6H_5N_2SO_4 + H_2O$. Kleine goldgelbe Schuppen. — p-Salz $K.C_6H_5N_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln.

Diazophenolsulfonsäuren $C_6H_6N_2SO_5 = OH.C_6H_3(SO_3H).N_2.OH$. 1. o-Säure *Bildung.* Aus o-Amidophenolsulfonsäure, wie die p-Säure (BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 52). — Sie bildet gelbliche Nadeln, die in Wasser weit löslicher sind, als die p-Diazosäure.

2. p-Säure. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser angeriebene p-Amidophenolsulfonsäure. Entsteht auch beim Erwärmen von p-Amidophenolsulfonsäuren mit Harnstoff und Salpetersäure (BENNEWITZ). — Irisirende, rhombische Täfelchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem Verbindet sich nicht mit Säuren; die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig. Wasserstoff, in saurer Lösung entwickelt, führt die p-Diazophenolsulfonsäure sehr leicht in NH_3 und p-Amidophenolsulfonsäure über.

Azobenzol-o-Phenolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_4 = C_6H_5N:N.C_6H_3(OH).SO_3H$. *Bildung.* Durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf eine alkalische Lösung von o-Phenolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2194). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wird aus der wässrigen Lösung durch conc. Salzsäure in gelbrothen, rhombischen Blättchen abgeschieden. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Anilin und p-Anilinsulfonsäure. — $K.C_{12}H_9N_2SO_4$. Längliche, vierseitige Blättchen oder Nadeln.

Dinitroazophenol-o-Phenolsulfonsäure $C_{12}H_8N_4SO_9 = OH.C_6H_2(NO_2)_2N_2.C_6H_3(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Durch Eintragen von Dinitrodiazophenol in eine alkalische Lösung von o-Phenolsulfonsäure (STEBBINS, *Am. Chem.* 2, 241). — Gelbbraune, metallglänzende Nadeln, wenig löslich in Wasser. Giebt mit Sn und HCl o-Amidophenolsulfonsäure und Dinitroamidophenol.

Kresolsulfonsäuren $C_7H_8SO_4 = OH.C_6H_3(CH_3).SO_3H$.

I. Derivate des o-Kresols. 1. o-Kresol-m-Sulfonsäure ($CH_3 : OH : SO_3H$ = 1:2:5). *Bildung.* Aus o-Toluidin-m-Sulfonsäure und salpetriger Säure (GERVER, *A.* 169, 386; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1946). — Zerfliefsliche Krystalle. Zerfällt mit Wasser bei 140° in H_2SO_4 und o-Kresol. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Dinitro-o-Kresol. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + 2^1/_2H_2O$ (G.). Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Zersetzt sich bei 150°. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bleiessig erzeugt eine geringe Trübung, Barytwasser einen amorphen, in kochendem Wasser ziemlich schwer löslichen Niederschlag. — $Pb(C_7H_7SO_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln (G.).

2. o-Kresol-p-Sulfonsäure ($CH_3:OH:SO_3H$ = 1:2:4). *Bildung.* o-Toluidin-p-Sulfonsäure wird durch salpetrige Säure in ein Diazoderivat übergeführt und Letzteres in kochende Schwefelsäure eingetragen (HAYDUCK, *A.* 174, 345). — Die Säure giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Salicylsäure (HAYDUCK, *A.* 172, 214). — $K.C_7H_7SO_4 + ^1/_2H_2O$. Nadeln (aus starkem Alkohol). In Wasser in jedem Verhältniss löslich, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + 1^1/_2H_2O$. Warzen aus mikroskopischen, monoklinen Prismen bestehend.

Wahrscheinlich dieselbe Säure entsteht beim Erhitzen von (α-?) toluoldisulfonsaurem Kalium (1 Thl.) mit (2 Thln.) KOH auf 205° (BRUNNER, *J.* 1879, 758). — Federbartartige Krystalle. Schmelzp.: 80—81°. Hält bei 100° $^1/_2H_2O$. Bräunt sich oberhalb 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine Färbung, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet. — $Na.C_7H_7SO_4 + 2H_2O$. Tafeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 225—230°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Prismen; unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Barytwasser nicht gefällt und giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. — $Zn.\bar{A}_2 + ^1/_2H_2O$. Grofse Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Grofse Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

3. o-Kresolsulfonsäure aus o-Kresol. *Bildung.* Aus o-Kresol und conc. Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621). — Das Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser und unkrystallisirbar. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und unkrystallisirbar; — $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$. Kleine Warzen.

4. o-Kresylschwefelsäure $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* In kleiner Menge im Pferdeharn (PREUSSE, *H.* 2, 355). — *Bildung.* Aus o-Kresolkalium und $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* 11, 1911). — Das Kaliumsalz krystallisirt in Blättchen und Tafeln. Es löst sich etwas leichter in Wasser und Alkohol als das p-Salz. Verhält sich gegen Säuren und in der Hitze ganz wie Letzteres.

Kresolmethyläther-Sulfonsäure $C_8H_{10}SO_4 = (OCH_3)C_6H_3(CH_3).SO_3H(CH_3 : OCH_3 : SO_3H = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Beim Kochen von Diazo-o-Toluidin-p-Sulfonsäure $C_6H_3(CH_3)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$ mit Holzgeist (HAYDUCK, *A.* 172, 217). — Syrup. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure (HAYDUCK, *A.* 174, 345). — $[C_7H_6(OCH_3)SO_3]_2Ba + 2H_2O$. Kleine Blätter.

Kresoläthyläther-Sulfonsäure $C_9H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).SO_3H(CH_3 : OC_2H_5 : SO_3H = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Aus Diazo-o-Toluidin-p-Sulfonsäure und absolutem Alkohol (HAYDUCK, *A.* 172, 215).

$K.C_7H_6(OC_2H_5)SO_3 + H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol. — $Ba[C_7H_6(OC_2H_5)SO_3]_2 + 3H_2O$. Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser.

Chlorid $C_9H_{11}SO_3Cl = C_7H_6(OC_2H_5)SO_2.Cl$. Oel, aus welchem sich, beim Stehen über Schwefelsäure, rhombische Tafeln ausscheiden (H.).

Amid $C_9H_{13}NSO_3 = C_7H_6(OC_2H_5)SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen. Schmelzp: 137 Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Weingeist.

Dibromkresolsulfonsäure $C_7H_6Br_2SO_4 = OH.C_6HBr_2(CH_3).(SO_3H)$. *Bildung.* Aus zweifach-gebromter o-Toluidin-p-Sulfonsäure und salpetriger Säure (HAYDUCK, *A.* 174, 353). — $K.C_7H_5Br_2SO_4 + H_2O$. Leicht lösliche Blätter. — $Ba(C_7H_5Br_2SO_4)_2 + 8^1/_2H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

Nitrokresolsulfonsäure $C_7H_7NSO_6 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)(SO_3H)$. *Bildung.* o-Toluidin-p-Sulfonsäure löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung der Diazosäure $C_6H_2(NO_2)(CH_3)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$, welche beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Nitrokresolsulfonsäure zerfällt (HAYDUCK, *A.* 172, 218). — Zerfliefsliche, körnige Krystalle. — $Ba.C_7H_5NSO_6 + 3^1/_4H_2O$. Orangerothe Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba(C_7H_6NSO_6)_2 + 5H_2O$. Honiggelbe, flache, monokline Prismen. In Wasser leichter löslich als das vorhergehende.

2. **Derivate des m-Kresols.** 1. m-Kresolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Kresol mit der äquivalenten Menge conc. Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 622). — Die Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bleiessig erzeugt einen Niederschlag. — $K.C_7H_7SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln oder kurze Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser; — $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

2. m-Kresylschwefelsäure $CH_3.C_6H_4O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* Kommt spurenweise im Pferdeharn vor (PREUSSE, *H.* 2, 356).

3. **Derivate des p-Kresols.** 1. p-Kresol-o-Sulfonsäure $C_7H_8SO_4 + 5H_2O(CH_3 : SO_3H : OH = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Diazotoluol-o-Sulfonsäure mit Wasser (JENSSEN, *A.* 172, 237). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 98,5° und wasserfrei bei 187—188°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Salze sind amorph. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

2. p-Kresol-m-Sulfonsäure $(CH_3 : SO_3H : OH = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Aus p-Kresol und rauchender Schwefelsäure entsteht nur p-Kresol-m-Sulfonsäure. Aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure und salpetriger Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 619; vrgl. PECHMANN, *A.* 173, 203). — Rothbrauner, unkrystallisirbarer Syrup. Giebt mit Eisenchlorid eine prachtvolle blaue Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxybenzoësäure. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird Dinitro-p-Kresol gebildet. — $K.C_7H_7SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2$. Tafeln. In kochendem Wasser viel schwerer löslich als das Kaliumsalz. Löslich in 14 Thln. Wasser von 17° (BAUMANN, *H.* 4, 313); — $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$. Selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich. — $Pb(C_7H_7SO_4)_2 + 3H_2O$. Warzen (aus Wasser). Krystallisirt aus schwachem Alkohol in Blättchen mit $1^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser (P.).

3. p-Kresylschwefelsäure $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* Im Pferdeharn, an Kalium gebunden (BAUMANN, *B.* 9, 1389); im Kuhharn (Taurylsäure) (STÄDELER, *A.* 77, 18). — *Bildung.* Beim Kochen von p-Kresolkalium mit $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* 9, 1716). — Das Kaliumsalz $K.C_7H_7SO_4$ gleicht ganz dem phenylschwefelsauren Kalium, nur ist es in Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich. Es giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bei 140—150° geht das trockne Kaliumsalz in das isomere kresolsulfonsaure Salz $OH.C_6H_3(CH_3)SO_3K$ über. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Schwefelsäure und p-Kresol.

p-Kresoldisulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = OH.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2(CH_3 : SO_3H : OH : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 5)(?)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-kresolsulfonsaurem Kalium mit rauchender Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 620). Beim Erwärmen von p-Diazotoluolnitrat mit Vitriolöl (GRIESS). — $K_2.C_7H_6S_2O_7 + 3H_2O$. Grofse Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_6S_2O_7 + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Kresolsulfonsäuren unbekannter Constitution. Aus rohem Steinkohlentheerkresol stellte DUCLOS (*A.* 109, 138) eine **Kresolsulfonsäure** dar, deren Baryum- und Bleisalz amorph waren. — ARMSTRONG und FIELD (*B.* 6, 974) erhielten beim Auflösen von Steinkohlenkresol in Schwefelsäure drei Kresolsulfonsäuren, die sich durch fractionnirte Krystallisation der Kaliumsalze trennen liessen. Das am wenigsten lösliche Salz enthielt $2H_2O$, von den beiden anderen enthielt das eine Salz $1H_2O$, das andere krystallisirte wasserfrei.

o-Bromkresol-m-Sulfonsäure $C_7H_7BrSO_4 = CH_3.C_6H_2Br(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Nitrirte o-Brom-m-Toluolsulfonsäure wird reducirt und die erhaltene Bromtoluidinsulfo

säure mit salpetriger Säure behandelt (SCHÄFER, *A.* 174, 361). — $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + 1/2 H_2O$. Undeutliche Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ in ...igen Krystallen. — $Pb(C_7H_6BrSO_4)_2 + 2H_2O$. Lange, vierseitige Säulen.

p-Bromkresol-o-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_2Br(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Nitrirte p-Brom-toluolsulfonsäure wird reducirt und dann mit salpetriger Säure behandelt (SCHÄFER, *A.* 174, 365). — $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche, lange Nadeln.

p-Bromkresol-m-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_2Br(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Aus nitrirter p-Brom-m-Toluolsulfonsäure durch Reduktion und Behandlung der entstandenen Brom-...idinsulfonsäure mit salpetriger Säure (SCHÄFER, *A.* 174, 363). — $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + H_2O$. ...icht lösliche Blättchen.

Diazobenzolkresolsulfonsäure $C_{13}H_{12}N_2SO_4 = C_6H_5N_2.C_6H_2(CH_3)(OH)SO_3H$. *Bildung.* Beim Vermischen von Diazobenzolnitrat mit einer alkalischen Lösung von Kresol-sulfonsäure (STEBBINS, *B.* 13, 718). — Lange, braune Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Sulfonsäuren $C_8H_{10}SO_4$.

1. **Xylenolsulfonsäuren** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$ (JACOBSEN, *B.* 11, 24). a. Sulfonsäure des (a-)o-Xylenols. o-Xylenol giebt mit Schwefelsäure nur eine Sulfonsäure, die sich gegen Eisenchlorid ebenso verhält, wie die Sulfonsäure des m- und p-Xylenols. — $Na.C_8H_9SO_4$. Lange, flache Prismen. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Warzen, aus mikroskopischen, rhombischen Blättchen bestehend. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

b. Sulfonsäuren des (a)-m-Xylenols. *Bildung.* Beim Auflösen von (a-)m-Xylenol in conc. Schwefelsäure entstehen 2 Sulfonsäuren, die man durch ihre Baryumsalze trennt. [Alle im Folgenden beschriebenen Sulfonsäuren geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettblaue Färbung.]

α-Säure. Das Baryumsalz der *α*-Säure $Ba(C_8H_9SO_4)_2$ krystallisirt wasserfrei in rechtwinkligen Blättchen oder Tafeln. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. — $Na.C_8H_9SO_4$. Grofse Tafeln. — $K.C_8H_9SO_4$. Blätter, in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich.

β-Säure. ($CH_3:SO_3H:CH_3:OH = 1:2:3:4$)(?) (JACOBSEN, *A.* 195, 283). Das Kaliumsalz giebt beim Schmelzen mit Kali Oxytoluylsäure ($CO_2H:OH:CH_3 = 1:2:5$). — Das Baryumsalz $Ba(C_8H_9SO_4)_2$ krystallisirt aus der Mutterlauge des *α*-Salzes in mikroskopischen Nadeln. Seine Löslichkeit in der Hitze nimmt viel weniger zu als jene des *α*-Salzes. — $Na.C_8H_9SO_4 + 4H_2O$. Grofse Blätter.

c. Sulfonsäure des p-Xylenols. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Xylenol in mäfsig erwärmter Schwefelsäure entsteht nur eine Sulfonsäure. — $Na.C_8H_9SO_4 + 5H_2O$. ...ofse, rhombische Tafeln. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Mikroskopische Nadeln.

Aus (unreinem) festem (p-?) Xylenol erhielten ARMSTRONG und GASKELL (*Bl.* 27, 1) eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz mit $3H_2O$ krystallisirte. — Aus flüssigem ...-Xylenol wurde eine Sulfonsäure dargestellt, deren Baryumsalz $2H_2O$ enthielt.

2. **Aethylphenolsulfonsäuren** $OH.C_6H_3(C_2H_5).(SO_3H)$. a. *Bildung.* Aus *α*-Aethylphenol und conc. Schwefelsäure (FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 254). — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Prismen. Löslich in 21,5 Thln. Wasser von 17° (BAUMANN, *H.* 4, 313). Giebt mit Barytwasser ein ganz unlösliches, basisches Salz $Ba.C_8H_8SO_4$.

b. Aus *β*-Aethylphenol (SUIDA, PLOHN, *M.* 1, 179). Sehr zerfliefsliche mikroskopische Nadeln. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Blättchen.

Sulfonsäuren $C_9H_{12}SO_4$.

1. **Pseudocumenolsulfonsäure** $(CH_3)_3C_6H(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Aus Pseudocumenol und Schwefelsäure (REUTER, *B.* 11, 30). — Die freie Säure krystallisirt. Sie hält sich bei Gegenwart freier Schwefelsäure; die schwefelsäurefreie Säure zersetzt sich an feuchter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Pseudocumenol und Schwefelsäure. — Das Baryumsalz ist relativ schwer löslich. Es zersetzt sich bei 100°.

2. **Mesitolsulfonsäure** $(CH_3)_3C_6H(OH)SO_3H)$ ($CH_3:CH_3:SO_3H:CH_3:OH = 1:3:4:5:6$). *Bildung.* Aus Mesitol $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ und Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* 195, 270). — Nadeln. Die Salze werden durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$.

3. **Isopropylphenolsulfonsäure** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Lösen von Isopropylphenol in Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 11, 1062). — Das Baryumsalz bildet deutlich krystallinische Krusten. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt.

Sulfonsäuren $C_{10}H_{14}SO_4$.

1. **Thymolsulfonsäuren** $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).SO_3H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung

von Schwefelsäure auf Thymol entstehen drei Sulfonsäuren. **Behandelt man Thymol bei niederer Temperatur mit Schwefelsäure, oder wendet man besser SO_3HCl an, so entsteht** nur α-Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 44).

a. α-Thymolsulfonsäure. **Die Salze dieser Säure werden durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Thymochinon (E.,** L. *Z.* 1871, 261). — $K.C_{10}H_{13}SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Rhombische Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol (von 90%). — $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 4H_2O$. Platte Prismen, leicht löslich in kochendem Wasser. — $Pb(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol (von 90%).

Aethyläther $C_{12}H_{18}SO_4 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OC_2H_5).SO_3H$. Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Aethyljodid. — $K.C_{10}H_{12}(OC_2H_5)(SO_3)$. Dünne Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_2H_5.SO_3)_2 + 3H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kochendem Wasser.

Isoamyläther $C_{15}H_{24}SO_4 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OC_5H_{11}).SO_3H$. *Bildung.* Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Jodisoamyl. Entsteht auch, neben einer isomeren Säure, beim Behandeln von Isoamylthymoläther $C_{10}H_{13}.OC_5H_{11}$ mit Schwefelsäure.

$K.C_{10}H_{12}(OC_5H_{11}).SO_3$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_5H_{11}.SO_3)_2 + 3H_2O$. Platte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Bleisalz bildet schwer lösliche Blättchen.

Thymolester (?) $C_{10}H_{12}(OH).SO_3.C_{10}H_{13}$. *Bildung.* Aus Thymol und SO_3HCl (MAZURKOWSKA, *J. pr.* (2) 13, 172). — Zähe, leimartig. Löst sich unzersetzt in Alkohol und Aether. Zerfällt durch Wasser in Thymol und (α-?) Thymolsulfonsäure.

b. β-Thymolsulfonsäure entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol. Sättigt man die Säure mit Baryt, so krystallisirt zunächst das Baryumsalz der α-Säure. Die Mutterlauge verwandelt man in Kaliumsalze und erhält nun zuerst das charakteristische, schwer lösliche Kaliumsalz der β-Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW). — $K.C_{10}H_{13}SO_4 + H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. Färbt sich mit Eisenchlorid violettblau.

c. γ-Thymolsulfonsäure. *Bildung.* Entsteht, neben Thymoldisulfonsäure, beim Erwärmen von Thymol mit einer Mischung von gewöhnlicher und stark rauchender Schwefelsäure auf 100° (ENGELHARDT, LATSCHINOW). — Man sättigt mit Baryt und erhält zunächst das Salz der Monosulfonsäure. Die Mutterlauge wandelt man in Kaliumsalze um und kocht die trocknen Salze mit Alkohol aus. Dann krystallisirt zuerst das Salz der Disulfonsäure aus. — $K.C_{10}H_{13}SO_4$. Körnige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 3H_2O$. Leichter löslich als das α-Salz. Zersetzt sich erst über 120°, während das α-Salz sich schon bei 100° zersetzt.

Aethyläther $C_{10}H_{12}(OC_2H_5).SO_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht aus γ-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Jodäthyl. — $K.C_{10}H_{12}(OC_2H_5).SO_3$. Platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_2H_5.SO_3)_2 + 3H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Wird durch Fällung erhalten.

Thymolmethylläthersulfonsäuren $C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thymolmethyläther $C_{10}H_{13}.OCH_3$ in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man an Baryt bindet. Das schwerer lösliche Baryumsalz $[C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3]_2Ba + 3H_2O$ entspricht wahrscheinlich der α-Thymolsulfonsäure. Es bildet kleine Warzen, die sich sehr leicht in kochendem Wasser lösen (ENGELHARDT, LATSCHINOW). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 3,94 Thle. (PATERNÒ, PISATI, *B.* 8, 440). — Das diesem Baryumsalz entsprechende Kaliumsalz $K.C_{10}H_{12}(OCH_3)(SO_3)$ bildet grofse Tafeln (P., P.).

In den Mutterlaugen des obigen Baryumsalzes befindet sich anderes, gummöses Baryumsalz.

Thymolisoamyläthersulfonsäure $C_{10}H_{12}(OC_5H_{11})(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thymolisoamyläther in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren. Neutralisirt man die Säure mit Baryt, so krystallisirt zunächst ein schwer lösliches Salz, wahrscheinlich der α-Thymolsulfonsäure entsprechend. In der Mutterlauge bleibt ein leichtlösliches, unkrystallisirbares Salz (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

Thymolacetsulfonsäure $C_{10}H_{12}(O.C_2H_3O).SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Thymol in Eisessig mit schwach rauchender Schwefelsäure (LALLEMAND, *J.* 1856, 617). — Die Salze krystallisiren und lösen sich in Wasser und Alkohol; ihre wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Thymoldisulfonsäure $C_{10}H_{14}S_2O_7 = C_{10}H_{11}(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Siehe γ-Thymolsulfonsäure (vrgl. LALLEMAND, *A.* 102, 119). — $K_2.C_{10}H_{12}S_2O_7 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Brom-α-Thymolsulfonsäure $C_{10}H_{13}BrSO_4 = CH_3.C_6HBr(C_3H_7)(OH).SO_3H$. *Bil-*

lung. Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium und Brom (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261). — $K.C_{10}H_{12}BrSO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba(C_{10}H_{12}BrSO_4)_2$. Dünne Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem.

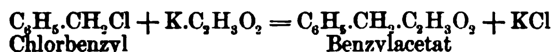
2. **Carvakrolsulfonsäure** $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).SO_3H$. *Bildung.* Aus Carvakrol und Schwefelsäure entstehen wahrscheinlich zwei Sulfonsäuren. Beim Sättigen des Produktes mit Baryt erhält man ein Salz $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 5H_2O$ neben einem, wie es scheint, wasserfreien Salze. Auch das Bleisalz hält $5H_2O$ (PATERNÒ, PISATI, *B.* 8, 441).

Carvakrolmethylöthersulfonsäure $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3).SO_3H$. *Bildung.* Aus Carvakrolmethyläther und Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man in Form ihrer Baryumsalze trennt. Das schwerer lösliche Salz $[C_{10}H_{12}(OCH_3)SO_3]_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ löst sich nur wenig in Wasser. — Das andere Salz $[C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3]_2Ba + 5H_2O$ ist in Wasser sehr löslich (PATERNÒ, PISATI).

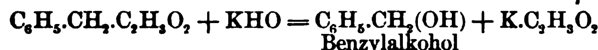
XXVI. Aromatische Alkohole $C_nH_{2n-6}O = C_nH_{2n-7}.C_nH_{2n}.OH$.

Die aromatischen Alkohole sind isomer mit den Phenolen und unterscheiden sich von diesen in der Constitution nur dadurch, dass sie die HO-Gruppe in der Seitenkette enthalten. Einige von ihnen finden sich in der Natur (in Pflanzen). Sie lassen sich nach ähnlichen Reaktionen darstellen wie die Alkohole der Fettreihe:

1. Aus ihren Haloïdestern (den Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, mit den Haloïden in der Seitenkette). Durch Kochen mit Kaliumacetat und Alkohol führt man die Haloïdester in Acetate über und zerlegt Letztere mit Alkali:

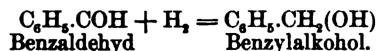


$$\underset{\text{Chlorbenzyl}}{C_6H_5.CH_2Cl} + K.C_2H_3O_2 = \underset{\text{Benzylacetat}}{C_6H_5.CH_2.C_2H_3O_2} + KCl$$



$$C_6H_5.CH_2.C_2H_3O_2 + KHO = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5.CH_2(OH)} + K.C_2H_3O_2$$

2. Durch Reduktion der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ mit Natriumamalgam (und Wasser).



$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.COH} + H_2 = \underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_6H_5.CH_2(OH)}$$

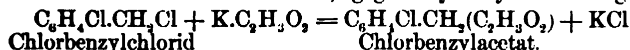
Auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Aldehyde entstehen aromatische Alkohole.



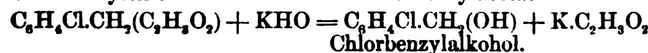
$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2C_6H_5.CHO} + KHO = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5.CH_2OH} + \underset{\text{Kaliumbenzoat.}}{C_6H_5.CO_2K}$$

In ihrem allgemeinen Verhalten gleichen die aromatischen Alkohole den Fettalkoholen. Sie verbinden sich wie diese und unter denselben Bedingungen mit Säuren. Je nachdem das Hydroxyl an ein mehr oder weniger hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. Natur und Anzahl der Seitenketten bewirken außerdem zahlreiche Isomerien. Ein Alkohol C_8H_8O kann sein: $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$ oder $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ und $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$. In letzterem Falle sind 2 Seitenketten vorhanden, und man hat daher die 3 isomeren Formen o-, m-, p- des Alkohols zu unterscheiden. Die primären aromatischen Alkohole oxydiren sich regelmäßig und gehen in die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ über. Abweichend ist nur das Verhalten der primären aromatischen Alkohole gegen conc. Schwefelsäure. Sie liefern damit keine Aetherschwefelsäuren, wie die primären Fettalkohole, sondern scheiden harzige Kohlenwasserstoffe ab. — Die sekundären Alkohole entstehen durch Reduktion der Ketone mit Natriumamalgam.

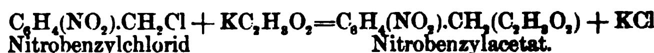
Die den aromatischen Verbindungen charakteristische Leichtigkeit der Bildung von Substitutionsprodukten wohnt auch den aromatischen Alkoholen inne. Eine direkte Einführung von Cl, Br, NO_2 in den Alkohol gelingt natürlich hier eben so wenig, wie bei den Fettalkoholen, weil Chlor, Salpetersäure u. s. w. zunächst oxydirend einwirken. Man erhält aber die substituirten Alkohole durch Austausch der Haloïde, in den entsprechenden Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe, gegen Hydroxyl nach folgendem Schema:



$$\underset{\text{Chlorbenzylchlorid}}{C_6H_4Cl.CH_2Cl} + K.C_2H_3O_2 = \underset{\text{Chlorbenzylacetat.}}{C_6H_4Cl.CH_2(C_2H_3O_2)} + KCl$$

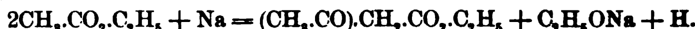


$$C_6H_4Cl.CH_2(C_2H_3O_2) + KHO = \underset{\text{Chlorbenzylalkohol.}}{C_6H_4Cl.CH_2(OH)} + K.C_2H_3O_2$$



$$C_6H_4(NO_2).CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2(C_2H_3O_2) + KCl$$
Nitrobenzylchlorid Nitrobenzylacetat.

Natrium wirkt auf die zusammengesetzten Aether der aromatischen Alkohole ganz anders ein als auf die Ester der Fettalkohole. In letzterem Falle wird Alkohol abgeschieden, und das Säureradikal tritt in ein zweites Molekül des zusammengesetzten Aethers ein:



$$2CH_3.CO_2.C_2H_5 + Na = (CH_3.CO).CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5ONa + H.$$

Bei den Estern der aromatischen Alkohole wird aber umgekehrt Säure abgeschieden, und das Alkoholradikal tritt in das Molekül des zusammengesetzten Aethers ein:



$$2CH_3.CO_2(CH_2.C_6H_5) + Na = (C_6H_5.CH_2).CH_2.CO_2.C_7H_7 + C_2H_3O_2Na + H.$$

1. Benzylalkohol $C_7H_8O = C_6H_5.CH_2(OH)$. *Vorkommen.* Im Perubalsam, in geringer Menge (als „Peruvin") im freien Zustande, wesentlich aber an Benzoësäure gebunden und daneben auch an Zimmtsäure (KRAUT, *A.* 152, 129; vrgl. SCHARLING, *A.* 97, 168; KRAUT, *A.* 107, 208; 109, 255; STRECKER, *J.* 1868, 566). An Zimmtsäure gebunden im flüssigen Storax (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 289). An Zimmtsäure und zum Theil auch an Benzoësäure gebunden im Tolubalsam (BUSSE, *B.* 9, 830). — *Bildung.* Beim Behandeln von Bittermandelöl mit alkoholischem Kali (CANNIZZARO, *A.* 88, 129) oder mit Natriumamalgam (FRIEDEL, *J.* 1862, 263). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung von Benzoësäure (HERRMANN, *A.* 132, 76). Beim Behandeln von Chlorbenzoyl $C_6H_5.COCl$ mit Natriumamalgam und Salzsäuregas (LIPPMANN, *Z.* 1865, 700). Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ durch Behandeln mit Kaliumacetat und Zerlegen des gebildeten Benzylacetates mit Kali (CANNIZZARO, *A.* 96, 246). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit 10 Thln. Wasser und 3 Thln. frisch gefälltem Bleioxyd auf 100° (LAUTH, GRIMAUX, *A.* 143, 81) oder bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser (NIEDERIST, *A.* 196, 353). — *Darstellung.* Man erhitzt Perubalsam mit dem vierfachen Volumen Kalilauge (spec. Gew. = 1,3), so lange, bis eine einzige klare Lösung entsteht. Man lässt erkalten, presst ab und destillirt den flüssigen Antheil anhaltend mit Wasser. Der meiste Benzylalkohol geht milchig über, den Rest gewinnt man aus dem wässrigen Destillat durch Ausschütteln mit Aether (KACHLER, *B.* 2, 514). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206,5° (cor.); spec. Gew. = 1,0628 bei 0°; = 1,0507 bei 15,4° (KOPP, *A.* 94, 311). — Wird von verdünnter Salpetersäure zu Bittermandelöl, von Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. — Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140° in Toluol über (GRAEBE, *B.* 8, 1055). Wasserentziehende Mittel (Schwefelsäure, P_2O_5, $ZnCl_2$ und auch Fluorbor) scheiden ein Harz $C_{14}H_{12}$ ab (CANNIZZARO, *A.* 92, 114). Borsäureanhydrid erzeugt bei 100—120° Benzyläther $(C_6H_5.CH_2O)_2O$ und bei höherer Temperatur das Harz $C_{14}H_{12}$ (CANNIZZARO). Chlorbor wirkt unter Salzsäureentwickelung ein; bei der Destillation des Produktes werden Benzylchlorid, Dibenzyl $(C_6H_5.CH_2)_2$ u. s. w. erhalten (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 396). Bei der Destillation mit alkoholischer Kalilösung werden Toluol und Benzoësäure gebildet (CANNIZZARO, *A.* 90, 253). $3C_7H_7(OH) + KHO = 2C_7H_8 + K.C_7H_5O_2 + 2H_2O$.

Methylbenzyläther $C_8H_{10}O = C_6H_5.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Chlorbenzyl, Kali und Holzgeist (SINTENIS, *A.* 161, 334). Aus Benzylsulfid, Jodmethyl und Holzgeist (s. Benzylsulfid) (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 23). — Flüssig. Siedep.: 167—168°. Spec. Gew. = 0,938—0,987 bei 19—20° (CAHOURS).

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_6H_5.CH_2.OC_2H_5$. Siedep.: 185° (CANNIZZARO, *J.* 1856, 581). Chlor zerlegt den Aether, in der Kälte, in HCl, $C_2H_5.Cl$ und Bittermandelöl. Bei höherer Temperatur entstehen C_2H_5Cl und Chlorbenzoyl. Wirkt das Chlor in der Kälte bei Gegenwart von Jod ein, so erhält man Jodäthyl und Aldehyde gechlorter Benzoësäuren (SINTENIS, *A.* 161, 331). Brom erzeugt in der Kälte: HBr, $C_2H_5.Br$, Bittermandelöl, Benzoylbromid und Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$ (PATERNÒ *B.* 5, 288).

Phenylbenzyläther $C_{13}H_{12}O = C_7H_7.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Phenolkalium bei 100° (LAUTH, GRIMAUX, *A.* 143, 81). — Krystalle. Schmelzp.: 38—39°. Siedep.: 286—287° (SINTENIS, *A.* 161, 337). Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 100° in Phenol und Benzylchlorid.

Chlorphenylbenzyläther $C_{13}H_{11}ClO = C_7H_7.O.C_6H_4Cl$. Chlor in kalt gehaltenen Phenylbenzyläther eingeleitet, bildet Trichlorphenol und Benzylchlorid. Wirkt aber das Chlor bei Gegenwart von Quecksilberoxyd ein, so erhält man Benzylchlorphenyläther (SINTENIS). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°.

Bromphenylbenzyläther $C_{13}H_{11}BrO = C_7H_7.OC_6H_4Br$. Brom spaltet den Phenylbenzyläther in Tribromphenol und Brombenzyl. Bei Gegenwart von Quecksilberoxyd er-

zeugt das Brom Benzylbromphenyläther (SINTENIS). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 59—59,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Benzyl-o-Kresyläther $C_{14}H_{14}O = C_7H_7.O.C_6H_4.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 285—290°. Erstarrt nicht in der Kälte (STÄDEL, *B.* 14, 898). — Giebt beim Nitriren Dinitrokresolnitrobenzyläther.

Benzyl-p-Kresyläther $C_{14}H_{14}O = C_7H_7.O.C_6H_4.CH_3$. Seideglänzende Schüppchen oder langgestreckte sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 41° (STÄDEL, *B.* 14, 899). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert beim Nitriren Dinitro-p-Kresol und Dinitrobenzylalkohol.

Benzyläther $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5.CH_2)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Borsäureanhydrid auf 120—125° (CANNIZZARO, *A.* 92, 115). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190° (LIMPRICHT, *A.* 139, 313). — Oelig. Siedep.: 310—315°. Zerfällt beim Erhitzen über 315° in Bittermandelöl, Toluol (?) und etwas Harz $C_{14}H_{16}$ (?).

Verbindungen des Benzylalkohols mit Säuren. Die Verbindungen mit den Haloïdsäuren sind bei den Substitutionsprodukten des Toluols beschrieben.

Benzylnitrat $C_7H_7.NO_3$. *Bildung.* Scheint bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf $AgNO_3$ zu entstehen. Destillirt man das Produkt, so gehen, unter stürmischer Entwickelung salpetriger Dämpfe, Bittermandelöl und Benzoësäure über (BRUNNER, *B.* 9, 1745). — Bei der Einwirkung von Benzyljodid auf Silbernitrit entstehen Bittermandelöl, Benzoësäure und Stickoxyd (BRUNNER, RENESSE, *B.* 9, 1454).

Essigsäurebenzylester $C_9H_{10}O_2 = C_7H_7.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Benzylalkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure (CANNIZZARO, *A.* 88, 130). Aus Benzylchlorid und alkoholischem Kaliumacetat (CANNIZZARO, *A.* 96, 246). — Nach Birnen riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206°; spec. Gew. = 1,0570 bei 16,5° (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 320).

Propionsäurebenzylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_7.C_3H_5O_2$. Flüssig. Siedep.: 219—220°. Spec. Gew. = 1,0360 bei 16,5° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt bei der Behandlung mit Natrium in Natriumpropionat und Benzylpropionsäure-Benzylester $C_7H_7.C_2H_4.CO_2.C_7H_7$ (CONRAD, HODGKINSON).

Buttersäurebenzylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_7H_7.C_4H_7O_2$. Siedep.: 238—240°. Spec. Gew. = 1,016 bei 16° (gegen Wasser von 17,5°) (CONRAD, HODGKINSON).

Isobuttersäurebenzylester $C_7H_7.C_4H_7O_2$. Siedep.: 228°; spec. Gew. = 1,0160 bei 18° (HODGKINSON, *A.* 201, 168). Giebt beim Erwärmen mit Natrium Benzyldimethylessigsäurebenzylester $C_{11}H_{13}O_2.C_7H_7$, Natriumisobutyrat, Toluol, Benzoësäure und ein Oel $(C_{14}H_{16}O)_x$ (Siedep.: 350—355°).

Oxalsäurebenzylester $C_{16}H_{14}O_4 = (C_7H_7)_2C_2O_4$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Silberoxalat (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 341). — Krystallschuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80,5°. Siedet nicht ganz unzersetzt, kann aber nur durch Destillation völlig rein erhalten werden. Leicht löslich in siedendem Alkohol, so gut wie gar nicht in kaltem.

Oxaminsäurebenzylester $C_9H_9NO_3 = NH_2.C_2O_2.OC_7H_7$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Oxamethanchlorid $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ mit Benzylalkohol (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 134—135°.

Carbaminsäurebenzylester (Benzylurethan) $C_8H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_7H_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzylharnstoff, bei der Einwirkung von Cyanurchlorid Cy_3Cl_3 auf Benzylalkohol (CANNIZZARO, *B.* 3, 517). Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 130—140°. Erhitzt man blos auf 100°, so entstehen Dibenzylharnstoff und Bittermandelöl (CAMPISI, AMATO, *B.* 4, 412). — Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 86°. Sehr leicht löslich in Alkohol, mäfsig in Aether, wenig in heifsem Wasser, zerfällt bei 220° in Benzylalkohol und Cyanursäure (C.).

Cyansaures und cyanursaures Benzyl. S. 951.

Rhodanbenzyl $C_7H_7.SCN$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B.* 2, 637; BARBAGLIA, *B.* 5, 689). — Prismen. Schmelzp.: 41° (B.). 36—38° (H.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 230—235° (B.); 256° (H.). Riecht durchdringend nach Kresse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (B.); schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 (H.). Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Bittermandelöl und Benzoësäure, aber keine Benzylsulfonsäure. Verbindet sich heftig mit gasförmigem Bromwasserstoff; die Verbindung ist in Aether unlöslich und wird durch Wasser sofort zersetzt (H.).

Benzylmercaptan (Benzylsulfhydrat) $C_6H_5.CH_2.SH$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid

und alkoholischem Kaliumsulfhydrat (MÄRCKER, *A.* 136, 75). — Unangenehm lauch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 194—195°. Spec. Gew. = 1,058 bei 20°. Oxydirt langsam an der Luft, rascher in Gegenwart von NH_3, zu Benzyldisulfid. Noch leic erfolgt diese Oxydation durch Brom. Wird von Salpetersäure heftig oxydirt zu Bi mandelöl, Benzoësäure und Schwefelsäure. — $Hg(C_7H_7S)_2$. Lange Nadeln (aus absolu Alkohol). Schwer löslich in kochendem, absoluten Alkohol. Verhalten gegen Jodäthyl: MÄRC *A.* 140, 89. — $C_7H_7S.HgCl$. In Weingeist äußerst schwer löslicher Niederschlag.

Aethyläther $C_7H_7S.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzylmercaptan, Natrium und J äthyl (MÄRCKER, *A.* 140, 88). — Höchst penetrant riechende Flüssigkeit. Sied 214—216°.

Orthothioameisensäurebenzyläther (Benzylmercaptan-Formyläther) $C_{22}H$ = $CH(S.C_7H_7)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloroform mit einer wässrigen Lösung Natriumbenzylmercaptid C_7H_7SNa (DENNSTEDT, *B.* 11, 2265). — Rhombische Kryst (aus Alkohol) (DENNSTEDT, *B.* 13, 238). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Aether, Chl form und siedendem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Zerfällt mit rauchender S säure erst bei 250° in Ameisensäure und Benzylmercaptan. Die heiße, alkoholische Lös giebt mit Silbernitrat zunächst einen gelben Niederschlag von Benzylmercaptansilber C_7 SAg; durch mehr Silbernitrat fallen farblose krystallinische Niederschläge aus, gebil aus Doppelverbindungen von Benzylmercaptansilber mit Silbernitrat. — $CH(C_7H_7S)_3$ $3PtCl_4$. Rother, pulvriger Niederschlag.

Benzylthioglykolsäure $C_9H_{10}SO_2 = C_6H_5.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Ben mercaptan, Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1641). — Flache Täfel (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 58—59°. — $C_9H_9SO_2.Ag$.

Aethylester $C_{11}H_{14}SO_2 = C_9H_9SO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alko und Salzsäure. — Flüssig. Siedep.: 275—290° (G.).

Amid $C_9H_9SO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und wässrigem Ammon bei 100°. — Breite, rektanguläre Platten. Schmelzp.: 97° (G.).

Cyanamidobenzylmercaptan (Benzylthioformamidin) $C_8H_{10}N_2S = NH_2.C(N$ $S.C_7H_7$. *Bildung.* Thioharnstoff verbindet sich direkt mit Chlorbenzyl zu dem Ch hydrat $C_8H_{10}N_2S.HCl = CH_4N_2S + C_7H_7.Cl$. Durch Zerlegen des Salzes mit Alka erhält man die freie Base (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 12, 575). — Kleine Nadeln. S leicht zersetzbar. Schmilzt bei 71—72° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur Benzylmercaptan und Dicyandiamid. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alko Aether und verdünnten Säuren. — $C_8H_{10}N_2S.HCl$. Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmel 166—168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_{10}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen.

Benzylsulfid $C_{14}H_{14}S = (C_7H_7)_2S$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und alkoholisc Schwefelkalium (MÄRCKER, *A.* 136, 88). — Rhombische Tafeln (aus Aether oder Chl form) (FORST, *A.* 178, 371). Schmelzp.: 49°. Löslich in Alkohol und Aether, unlös in Wasser. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Stilben $C_{14}H_{12}$, Stilbensulfid $C_{14}H$ (s. Hydrobenzoïn), Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, Thionessal $C_{28}H_{20}S$, Tolallylsulfür $C_{14}H_{10}S$ und To (FORST). Wird von kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) zu Benzyloxysulfid $C_{14}H$ oxydirt. Brom wirkt auf Benzylsulfid, schon in der Kälte, sehr leicht ein und erz Benzylbromid und Bromschwefel (MÄRCKER, *A.* 140, 87).

Dimethylbenzylsulfinjodür $C_9H_{13}JS = C_7H_7S(CH_3)_2J$. *Bildung.* Entsteht, ne Trimethylsulfinjodür, beim Erhitzen von 2 Thln. Jodmethyl mit 3 Thln. Benzylsulfid 100° (SCHÖLLER, *B.* 7, 1274; vrgl. CAHOURS, *A. ch.* (5) 10, 26). I. $(C_7H_7)_2S + 2CH_3$ $(CH_3)_2S + 2C_7H_7.J$; — II. $(CH_3)_2S + CH_3J = (CH_3SJ)_3$; — III. $(CH_3)_2S + C_7H_7$ $C_7H_7S(CH_3)_2J$. — $[C_7H_7S(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. Lange, orangerothe Nadeln, schwerer löslic Wasser als das Trimethylsulfinplatindoppelsalz.

Beim Erhitzen von Methylsulfid mit Brombenzyl und Holzgeist auf 100° werden methylsulfinbromid und Methylbenzyläther gebildet. Daneben entstehen wenig Be alkohol und Dimethylbenzylsulfinjodür (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 21). $C_7H_7Br + (CH$ $+ 2CH_3.OH = S(CH_3)_3Br + C_7H_7.OCH_3 + H_2O$.

Diäthylbenzylsulfinjodid $C_{11}H_{17}JS = C_7H_7.S(C_2H_5)_2J$. *Bildung.* Aus Benzylsu und Jodäthyl bei 100° (SCHÖLLER, *B.* 7, 1276). — $[C_7H_7.S(C_2H_5)_2Cl]_2.PtCl_4$.

Benzyloxysulfid $C_{14}H_{14}SO = (C_7H_7)_2SO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Be sulfid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), in der Kälte (MÄRCKER, *A.* 136, 89 Blätter. Schmelzp.: 130° (M.); 133° (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1284). Unlöslich in ka Wasser, löslich in heißem, sehr löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Kochen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) Benzoësäure und Schwefelsäure.

Benzylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = (C_7H_7)_2SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzylsu

re, aus Chlorbenzyl und K_2SO_3 (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 375). Bei der Oxydation Benzyloxysulfid mit $KMnO_4$ und Eisessig (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1284). Aus benzylfinsaurem Natrium und Chlorbenzyl (OTTO, *B.* 13, 1277) — Flache Nadeln. Schmelzp.: °. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Benzol und Eisessig. ird von Oxydationsmitteln leicht in Benzoësäure und Schwefelsäure übergeführt.

Benzyl-p-Tolylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-tolyllfinsaurem Natrium und Chlorbenzyl (OTTO, *B.* 13, 1278). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 4—145°. Reichlich löslich in heißem Alkohol, in Eisessig und Benzol.

Benzyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (C_6H_5.CH_2)_2S_2$. *Bildung.* Beim Stehen einer Lösung von nzylmercaptan an der Luft, namentlich in Gegenwart von Ammoniak (MÄRCKER, *A.* 6, 86). — *Darstellung.* Man versetzt Benzylmercaptan mit einer ätherischen Bromlösung, so nge noch Entfärbung eintritt (MÄRCKER, *A.* 140, 86). — Blättchen. Schmelzp.: 66—67°. eicht löslich in Aether und siedendem Weingeist, schwer in kaltem. Liefert bei der estillation dieselben Zersetzungsprodukte wie Benzylsulfid. Wird von Brom selbst bei 0° nicht angegriffen. Erhitzt man es mit Wasser und Brom auf 130°, so entstehen enzoësäure und Bromwasserstoff, unter Abscheidung von Schwefel (M., *A.* 140, 88).

Benzylsulfonsäuren $C_7H_8SO_3 = C_6H_5.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von enzylchlorid mit concentrirter Kaliumsulfitlösung (BÖHLER, *A.* 154, 51). Bei der xydation von Benzyldisulfid $(C_6H_5.CH_2)_2S_2$ mit Salpetersäure (BARBAGLIA, *B.* 5, 687). — ie freie Säure krystallisirt und ist sehr hygroskopisch. Beim Glühen des Kaliumlzes mit Cyankalium entsteht α-Toluylsäurenitril $C_6H_5CH_2.CN$. Bei der Destillation es Kaliumsalzes mit überschüssigem PCl_5 entsteht wesentlich Benzylchlorid, daneben O_2, $POCl_3$ und etwas Thionylchlorid $SOCl_2$ (BARBAGLIA, *B.* 5, 271). Beim Schmelzen it Kali werden Benzoësäure, Toluol und ein krystallisirter, flüchtiger Körper gebildet OTTO, *B.* 13. 1288).

Salze: BÖHLER. — $K.C_7H_7SO_3 + H_2O$. Gerade rhombische Säulen. — $Ca(C_7H_7SO_3)_2 + H_2O$. Blätter. — $Ba(C_7H_7SO_3)_2 + 2H_2O$. Blätter, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_7H_7SO_3)Pb(OH)$. *Darstellung.* Durch Sättigen der freien Säure mit Bleioxydhydrat. — Krystallinischer Niederschlag. Liefert beim Behandeln mit CO_2 das neutrale Salz $(C_7H_7SO_3)_2Pb$, elches in Blättern krystallisirt. — $Ag.C_7H_7SO_3$.

Chlorid $C_6H_5.CH_2.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (PECHMANN, *B.* 6, 534). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Zerfällt beim Erhitzen in SO_2 nd Benzylchlorid. Leicht löslich in Aether und warmem Benzol (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1286).

Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 105° (PECHMANN); 102° (OTTO, LÜDERS). In Wasser ziemlich leicht löslich, ebenso in Alkohol.

Benzylsulfinsäure $C_7H_8SO_2 = C_7H_7.SO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzylulfonsäurechlorid mit Zinkstaub oder mit Natriumamalgam (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1287). - Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt leicht unter Entwicklung von SO_2. - $Na.C_7H_7SO_2$. Kleine Blättchen (aus absolutem Alkohol).

Selencyanbenzyl $C_7H_7.SeCN$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem elencyankalium, in der Kälte (JACKSON, *A.* 179, 15). — Äußerst widrig riechende Prismen der Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

Benzylselenid $C_{14}H_{14}Se = (C_7H_7)_2Se$. *Bildung.* Eine alkoholische Aetznatronlösung ird bei Ausschluss von Luft mit Selenphosphor P_2S_5 behandelt und dann mit Benzyllorid gekocht (JACKSON, *A.* 179, 8). — Lange Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). chmelzp.: 45,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht schwach. — Wird bei lindem Erhitzen mit starker Salpetersäure in salpetersaures Benzylselenid überführt, das aus Alkohol in kleinen rhombischen Krystallen anschiefst und bei 88° hmilzt. Es ist fast unlöslich in Aether und Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol; e Lösungen zersetzen sich rasch. Durch doppelte Zersetzung können andere Salze darstellt werden. Aus der alkoholischen Lösung des Nitrates wird durch Salzsäure ein ifser Niederschlag gefällt (Chlorid?), der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in lbe Nadeln (Oxychlorid?) übergeht. — $[(C_7H_7)_2Se]_2.PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver, sehr nig löslich in Alkohol.

Benzyldimethylselenintrijodid $C_9H_{13}SeJ_3 = C_7H_7.Se(CH_3)_2.J_3$. *Bildung.* Bei ngerem Digeriren von Benzyldiselenid mit Jodmethyl, neben Jodbenzyl und Trimethyleninjodür. $(C_7H_7Se)_2 + 5CH_3J = C_7H_7Se(CH_3)_2J_3 + Se(CH_3)_3J + C_7H_7.J$ (JACKSON). — hwarze, metallglänzende Nadeln von widrigem Geruche (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°. nlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich in heifsem Alkohol und Aether. — $[C_7H_7Se(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Blättchen, unlöslich in Wasser d Alkohol.

Benzyldiselenid $C_{14}H_{14}Se_2 = (C_7H_7)_2Se_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumdiselenid (JACKSON). — Strohgelbe Schuppen (aus Alkohol). Wird an der Sonne roth. Schmelzp.: 90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Löst sich in Aether weniger, aber in Alkohol leichter, als Benzylmonoselenid.

Benzylselenige Säure $C_7H_7.SeO.OH$. *Bildung.* Beim Oxydiren von Benzyldiselenid mit starker Salpetersäure (JACKSON). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem; leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr löslich; das Bleisalz ein unlösliches Pulver. — $Ag.C_7H_7SeO_2$. Haarförmige Krystalle (aus heifsem Wasser), sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Substitutionsprodukte des Benzylalkohols.

p-Chlorbenzylalkohol $C_7H_7ClO = C_6H_4Cl.CH_2.OH$. *Bildung.* Man stellt aus p-Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ und alkoholischem Kaliumacetat p-Chlorbenzylacetat dar und zerlegt Letzteres durch Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 160° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 344). — *Darstellung.* Man kocht p-Chlorbenzylchlorid oder p-Chlorbenzylbromid $C_6H_4Cl.CH_2Br$ mit Wasser am Kühler (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 88). — Lange Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 66° (B., K.); 70,5° (J., F.). Siedet unzersetzt. In siedendem Wasser wenig löslich, fast gar nicht in kaltem, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Wird durch Oxydationsmittel in p-Chlorbenzoësäure übergeführt.

Aethyläther $C_9H_{11}ClO = C_6H_4Cl.CH_2O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ und alkoholischem Kali (NAQUET, *A. Spl.* 2, 251; BEILSTEIN, KUHLBERG). — Siedep.: 215—218° (SINTENIS, *A.* 161, 335).

Acetat $C_9H_9ClO_2 = C_6H_4Cl.CH_2.C_2H_3O_2$. Flüssig. Siedep.: 240° (B., K.).

Rhodanid $C_8H_6ClNS = C_6H_4Cl.CH_2.SCN$. Schmelzp.: 17° (JACKSON, FIELD, *B.* 11, 905).

p-Chlorbenzylmercaptan $C_7H_7ClS = C_6H_4Cl.CH_2.SH$. *Bildung.* Aus Chlorbenzylchlorid und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, *A.* 116, 347; 147, 346). — Krystalle. Schmelzp.: 84—85° (?) (B.). — Uebelriechende Flüssigkeit; erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei 19—20° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 167). — $Hg(C_7H_6ClS)_2$. Farblose Nadeln, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heifsem (J., W.).

p-Chlorbenzylsulfid $C_{14}H_{12}Cl_2S = (C_6H_4Cl.CH_2)_2S$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ oder auf $C_6H_4Cl.CH_2Br$ (PAULY, *A.* 167, 187). — Dickes Oel. Zerfällt bei der Destillation in Chlortoluol, HCl und ein Sulfid $C_{14}H_8S_2$ (?) (s. Tolallylsulfür) (P.). — Lange Nadeln; Schmelzp.: 42° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 166). Löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2.

p-Chlorbenzyldisulfid $C_{14}H_{12}Cl_2S_2 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2.S_2$. Unangenehm riechende Nadeln. Schmelzp.: 59° (JACKSON, WHITE). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, CS_2.

p-Chlorbenzylsulfon $C_{14}H_{12}Cl_2SO_2 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Chlorbenzylsulfonsäure, bei der Einwirkung von Chlorbenzylchlorid auf Kaliumsulfit. Unterscheidet sich von jener durch Unlöslichkeit in Wasser (VOGT, HENNINGER, *A.* 166, 374). Bei der Oxydation von p-Chlorbenzylsulfid mit CrO_3 und Essigsäure (JACKSON, WHITE). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn.

Gleichzeitig mit p-Chlorbenzylsulfon werden (bei Anwendung von rohem p-Chlorbenzylchlorid) zwei isomere Sulfone erhalten, die bei 149° und bei 185° schmelzen. Sie verdanken ihre Entstehung augenscheinlich einem Gehalte an isomeren (o-?) Chlorbenzylchloriden (V., H.).

p-Chlorbenzyldisulfon $C_{14}H_{12}Cl_2S_2O_4 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2S_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Chlorbenzyldisulfid mit CrO_3 und Essigsäure (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 169). — Wachsartig. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, Eisessig.

Phenylchlorcarbinoläthyläther $C_9H_{11}ClO = C_6H_5.CHCl.OC_2H_5$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit alkoholischem Ammoniak (HÜBNER, BENTE, *B.* 6, 805). — Flüssig. Siedep.: 210—212°.

Dichlorbenzylalkohol $C_7H_6Cl_2O = C_6H_3Cl_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Man stellt aus Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ und Kaliumacetat Dichlorbenzylacetat dar und zerlegt Letzteres durch Erhitzen mit Ammoniak auf 180° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 350). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 77°. In heifsem Wasser sehr wenig löslich, so gut wie gar nicht in kaltem.

Acetat $C_9H_9ClO_2 = C_7H_6Cl.C_2H_3O_2$. Siedep.: 259°.

Trichlorbenzylalkohol $C_7H_5Cl_3O = C_6H_2Cl_3.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen on Trichlorbenzylchlorid $C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$ mit Alkohol und Kaliumacetat auf 150—160° ntsteht wesentlich freier Trichlorbenzylalkohol. — Derselbe krystallisirt und wird von hromsäuregemisch zu Trichlorbenzoësäure oxydirt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 241).

Tetrachlorbenzylalkohol $C_7H_4Cl_4O = C_6HCl_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$ mit Alkohol und Kaliumacetat auf 180° entsteht kein Acetat, sondern freier Tetrachlorbenzylalkohol (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Krystalle.

Pentachlorbenzylalkohol $C_7H_3Cl_5O = C_6Cl_5.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Pentachlorbenzylchlorid $C_6Cl_5.CH_2Cl$, Alkohol und Kaliumacetat bei 200° (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Feine kurze Nadeln. Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Wasser und in kaltem, absolutem Alkohol, wenig löslich in siedendem Alkohol.

Brombenzylalkohol $C_7H_7BrO = C_6H_4Br.CH_2.OH$. 1. o-Brombenzylalkohol. Abgeplattete Nadeln. Schmelzp.: 80° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 316). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem und in Ligroïn; leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit $KMnO_4$ o-Brombenzoësäure.

Rhodanid $C_7H_6Br.SCN$. Oel. (JACKSON, WHITE).

2. p-Brombenzylalkohol. *Bildung.* Wie Chlorbenzylakohol; entsteht auch bei anhaltendem Kochen von p-Brombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$ mit Wasser (JACKSON, LOWERY, *B.* 10, 1209). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 69°. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol.

Acetat $C_9H_9BrO_2 = C_7H_6Br.C_2H_3O_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 250—260°.

Rhodanid $C_7H_6Br.SCN$. Bänderartig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 25°. Sehr löslich in Alkohol. Riecht stark und unangenehm (J., L.).

p-Jodbenzylalkohol $C_7H_7JO = C_6H_4J.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus p-Jodbenzylbromid wie p-Brombenzylalkohol (JACKSON, MABERY, *B.* 11, 56; MABERY, *Am.* 2, 251). — Aromatisch riechende Schuppen (aus CS_2). Schmelzp.: 71,8°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, CS_2, Aether.

Rhodanid $C_7H_6J.SCN$. Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 40°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2 u. s. w. (M., J.).

Nitrobenzylalkohole $C_7H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.OH$. 1. o-Nitrobenzylalkohol. *Bildung.* Beim Kochen von Uronitrotoluolsäure mit verd. Schwefelsäure (JAFFÉ, *H.* 2, 55). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 74°. Lässt sich unzersetzt verflüchtigen, verpufft aber bei schnellem Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird vom Chromsäuregemisch zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Zerfällt bei der Destillation mit wässriger Kalilauge in o-Nitrotoluol und o-Azoxybenzoësäure $O(N.C_6H_4.CO_2H)_2$.

Uronitrotoluolsäure $C_{13}H_{15}NO_9$. *Bildung.* o-Nitrotoluol einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn über als o-Nitrobenzoësäure und uronitrotoluolsaurer Harnstoff (JAFFÉ, *H.* 2, 47). Man verdampft den Harn im Wasserbade, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet den Alkohol und behandelt hierauf mit verd. Schwefelsäure und Aether. Dadurch geht o-Nitrobenzoësäure in den Aether über. Aus der wässrigen Schicht krystallisirt uronitrotoluolsaurer Harnstoff, den man durch Kochen mit $BaCO_3$ zerlegt. Das Filtrat wird concentrirt und mit Alkohol gefällt.

Die freie Säure bildet eine strahlig-krystallinische, asbestähnliche Masse. Sie ist in Wasser und Alkohol äufserst zerfliefslich. Ihre Lösung ist stark sauer, zeigt linksseitige Circumpolarisation und reducirt schon bei schwachem Erwärmen FEHLING'sche Lösung. Beim Erwärmen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) entweicht stürmisch CO_2. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4—5 Thle. H_2O) in o-Nitrobenzylalkohol und eine syrupartige Säure. — $Ba(C_{13}H_{14}NO_9)_2$. Krystallpulver. Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Uronitrotoluolsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_{13}H_{15}NO_9 + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 148—149°. In Wasser äufserst leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

2. m-Nitrobenzylalkohol. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzoësäurealdehyd und alkoholischem Kali (GRIMAUX, *Z.* 1867, 562). — Oel. Siedep.: 175 bis 180° bei 3 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

3. p-Nitrobenzylalkohol. Aus dem Acetat mit wässrigem Ammoniak bei 100° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 343). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Geht bei der Oxydation in p-Nitrobenzoësäure über.

Acetat $C_9H_9NO_4 = C_7H_6(NO_2).C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Benzylacetat in höchst concentrirter, gut abgekühlter Salpetersäure (B., K.). Aus p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ und alkoholischem Kaliumacetat (GRIMAUX, *Z.* 1867, 562). — Blassgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (B., K.), 85° (G.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem.

Rhodanid $C_7H_6(NO_2).SCN$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Rhodankalium oder durch Nitriren von Rhodanbenzyl (HENRY, *B.* 2, 638). — Kleine Nadeln. Nicht destillirbar.

α-Dinitrophenyl-p-Nitrobenzyläther $C_{13}H_9N_3O_7 = C_6H_3(NO_2)_2.O.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Nitriren von Phenylbenzyläther (STÄDEL, *B.* 14, 899). — Schmelzp.: 198°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak leicht in p-Nitrobenzylalkohol und (α-)m-Dinitranilin.

Nitrobenzyldinitro-o-Kresyläther $C_{14}H_{11}N_3O_7 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.O.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Nitriren von Benzyl-o-Kresyläther (STÄDEL, *B.* 14, 899). — Schmelzp.: 145°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak p-Nitrobenzylalkohol und Dinitrotoluidin (Schmelzp.: 208°).

p-Nitrobenzylmercaptan $C_7H_7NSO_2 = p\text{-}C_6H_4(NO_2).CH_2.SH$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Schwefelammonium (STRAKOSCH, *B.* 5, 698). — Blättchen. Schmelzp.: 140°. Löslich in Alkohol und Aether. Geht bei längerem Behandeln mit Ammoniak oder Schwefelammonium über in

p-Nitrobenzyldisulfid $C_{14}H_{12}N_2S_2O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2S_2$. Gelbe, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 89°. Löslich in Alkohol und Aether (STR.).

Nitrobenzylselencyanid $C_8H_6N_2S_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.Se.CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzylselencyanid in auf —4° abgekühlte rauchende Salpetersäure oder aus Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Selencyankalium (JACKSON, *A.* 179, 16). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122,5°. Fast geruchlos. Unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Alkohol oder Wasser.

Dinitrobenzylalkohol $C_7H_6N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.OH$ oder $C_6H_4(NO_2).CH_2.NO_3$(?). *Bildung.* Beim Eintragen von p-Nitrobenzylalkohol in höchst conc. Salpetersäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 351). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Liefert mit Chromsäuremischung p-Nitrobenzoësäure; verliert schon beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Salpetersäure (STÄDEL, *B.* 14, 903).

2. Alkohole $C_8H_{10}O$.

1. **Benzylcarbinol** (normaler Phenyläthylalkohol) $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus dem Aldehyd der α-Toluylsäure $C_6H_5CH_2.CHO$ mit Natriumamalgam (RADZISZEWSKI, *B.* 9, 373). — Flüssig. Siedep.: 212°; spec. Gew. = 1,0337 bei 21°. Giebt mit Chromsäuregemisch α-Toluylsäure.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_9.C_2H_3O_2$. Siedep.: 224°, spec. Gew. = 1,0286 (R.).

2. **Methylphenylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Phenylbromäthyl $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und Silberacetat wird das Acetat $C_2H_3O_2.C_8H_9$ dargestellt und dieses mit Aetznatron verseift (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 141; BERTHELOT, *Z.* 1868, 589). Aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ und Natriumamalgam (EMMERLING, ENGLER, *B.* 6, 1006). — Siedep.: 202—204°; spec. Gew. = 1,013. Wird der Alkohol tropfenweise in überschüssiges Chloracetyl eingetragen, so bilden sich vorzugsweise das Chlorid C_8H_9Cl und freie Essigsäure.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_8H_9O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenyläthylbromid $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (THORPE, *Z.* 1871, 131). — Siedep.: 185—187°; spec. Gew. = 0,931 bei 21,9°.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_9.C_2H_3O_2$. Siedep.: 213—216°; spec. Gew. = 1,05 bei 17° (R.); 217—220° (THORPE, *Z.* 1871, 132). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in Essigsäure und Styrol C_8H_8. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali erhält man überwiegend Styrol und Metastyrol.

3. **Tolylcarbinole** $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$.

a. o-Tolylcarbinol. *Bildung.* Aus o-Toluylsäurealdehyd und Natriumamalgam (RAYMANN, *Bl.* 27, 498). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. Siedep.: 210°.

b. m-Tolylcarbinol (?). *Bildung.* Aus gechlorten (Steinkohlentheer-)Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Kaliumacet erhielt VOLLRATH (*Z.* 1866, 489) ein bei 226° siedendes Acetat $C_2H_3O_2.C_8H_9$. — Aus demselben Chlorxylol stellte VOLLRATH ein flüssiges Mercaptan $C_8H_9.SH$ und ein flüssiges Sulfid $(C_8H_9)_2S$ dar.

c. p-Tolylcarbinol. *Bildung.* Aus p-Toluylsäurealdehyd $CH_3.C_6H_4.COH$ und alkoholischer Kalilauge (CANNIZZARO, *A.* 124, 255). — Nadeln. Schmelzp.: 58,5—59,5°. Siedep.: 217°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether.

4. **Xylylalkohol** $C_8H_{10}O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Aloë mit Kalk (REMBOLD, *A.* 138, 488). — Flüssig. Löslich in Kali und daraus durch Säuren fällbar. Ist vielleicht ein Phenol.

Alkohole $C_9H_{12}O$.

1. **Phenylpropylalkohol** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *Vorkommen.* An Zimmtsäure gebunden im Storax (MILLER, *A.* 188, 202). — *Bildung.* Aus Styron $C_6H_5.CH:CH.CH_2(OH)$ und Natriumamalgam (RÜGHEIMER, *A.* 172, 123), namentlich bei Gegenwart von viel Wasser (HATTON, HODGKINSON, *Soc.* 39, 319). — *Darstellung.* Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Styron aus Storax (R.). — Dickflüssig. Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,008 bei 18°. Erstarrt nicht bei — 18°. In Wasser etwas löslich, in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether. Geht bei der Oxydation mit CrO_3 (in Eisessig gelöst) in Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$ über.

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_{11}.C_2H_3O_2$. Flüssig. Siedep.: 244—245° (RÜGHEIMER).

Substitutionsprodukte. **Dibromphenylpropylalkohol** $C_9H_{10}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.OH$ u. s. w. s. Styron.

2. **Aethylphenylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylphenylketon und Natriumamalgam (BARRY, *J.* 1874, 535). — Flüssig. Siedep.: 212°. Spec. Gew. = 1,99 bei 15°.

3. **Dimethylphenylcarbinol** $C_6H_5.C(OH)(CH_3)_2$. Die Sulfonsäure $OH.C_3H_6.C_6H_4.SO_3H$ dieses Alkohols entsteht bei der Oxydation von Isopropylbenzolsulfonsäure $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.SO_3H$ mit alkalischer Chamäleonlösung (R. MEYER, BAUR, *B.* 12, 2239). — Das Kalisalz $K.C_9H_{11}SO_4$ giebt mit PCl_5 ein Chlorid $C_9H_{10}SO_2Cl_2$, aus welchem durch NH_3 das Amid $C_3H_5.C_6H_4.SO_2.NH_2$ (?) entsteht.

Alkohole $C_{10}H_{14}O$.

1. **p-Cuminalkohol** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Cuminol $C_3H_7.C_6H_4.COH$ und alkoholischem Kali (KRAUT, *A.* 92, 66). — Flüssig. Siedep.: 242° (246,6° cor.); spec. Gew. = 0,9775 bei 15° (KRAUT, *A.* 192, 224). In jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen (R. MEYER, *B.* 10, 153). Liefert bei anhaltendem Kochen mit Zinkstaub Cymol $C_{10}H_{14}$, indentisch mit dem im römischen Kümmelöl vorkommendem (KRAUT, *A.* 192, 224).

Carbaminsäureester $C_{11}H_{15}NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_{13}$. *Bildung.* Entsteht, neben Cuminchlorid $C_{10}H_{13}Cl$, beim Einleiten von Chlorcyan in Cuminalkohol (SPICA, *J.* 1875, 414). Bei der Destillation mit Wasser geht das Cuminchlorid allein über. — Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Verflüchtigt sich oberhalb 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, in Alkohol und Aether.

2. **Methyltolylcarbinol** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Acetocinnamon $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$ und Natriumamalgam (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 255). — Krystallinisch. Schmelzp.: 68°.

3. Das **Amidoderivat** $C_{10}H_{13}(NH_2)O$ (S. 1051) ist wahrscheinlich das Derivat eines Alkohols und nicht eines Phenols.

5. **Phellylalkohol** (Cerin) $C_{17}H_{28}O$.

Vorkommen. In der Korksubstanz. Wird daraus durch Auskochen mit Alkohol erhalten (SIEWERT, *Z.* 1868, 383). — Krystallinisch. Schmelzp.: 100°. Löslich in 500 Thln. siedendem und in 5000 Thln. kaltem, absolutem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren und Basen.

6. **Sycocerylalkohol** $C_{18}H_{30}O$.

Vorkommen. An Essigsäure gebunden in dem Harze von Ficus rubiginosa (New South Wales) (H. MÜLLER, WARREN, *J.* 1861, 638). — *Darstellung.* Dem Harze werden durch kalten Alkohol harzige Beimengungen entzogen. Den Rückstand krystallisirt man aus siedendem Alkohol um und zerlegt ihn dann durch Natriumalkoholat. — Sehr dünne Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Destillirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Acetat $C_{20}H_{32}O_2 = C_{18}H_{29}.C_2H_3O_2$. Flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 18—120°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether.

XXVII. Aromatische Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ gehen hervor durch Substitution eines Wasserstoffatomes in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} durch CO_2H. Je nachdem diese Substitution im Kern oder

in den Seitenketten erfolgt, sind verschiedene Isomerien möglich. Für eine Säure $C_9H_{10}O_2$ hat man z. B.:



$$1.\ C_2H_5.C_6H_4.CO_2H. \quad 2.\ C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H. \quad 3.\ C_6H_5.CH(CO_2H)CH_3.$$

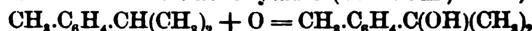
Säure 1 ist ein Biderivat des Benzols und existirt daher in 3 Modifikationen (o-, m-, p-Säure).

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Oxydation der Homologen des Benzols. Alle Homologen mit nur einer Seitenkette gehen hierbei in Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ über. Von den Homologen des Benzols mit 2 oder mehr Seitenketten wird zunächst nur eine Seitenkette in CO_2H umgewandelt:



$$CH_3.C_6H_4.C_3H_7 \text{ liefert } CH_3.C_6H_4.CO_2H.$$

Wie in diesem Beispiel, so auch in einigen anderen, wird die längere Seitenkette zunächst oxydirt. Eine Umwandlung der endständigen Methylgruppe einer Seitenkette in Carboxyl gelingt nicht. Oxydirt man z. B. Aethyltoluol $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_3$, so entsteht nicht etwa $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_3$ oder $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$, sondern die Säure $CH_3.C_6H_4.CO_2H$. Es ist dies offenbar auf den Umstand zurückzuführen, dass der Wasserstoff in einer Gruppe $R.CH_2.R_1$ leichter oxydirt wird, als der Wasserstoff im Methyl und der tertiäre Wasserstoff (in der Gruppe $R.CHR_1R_{11}$) wiederum leichter als der Wasserstoff in $R.CH_2R_1$. Im Aethyltoluol wird daher zunächst der Wasserstoff in der Aethylgruppe oxydirt: $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_3 + O = CH_3.C_6H_4.CH(OH).CH_3$; der entstandene Alkohol wird natürlich sofort weiter oxydirt: $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CH_3 + O = CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + H_2O$ und endlich $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_2H + CH_2O_2$. Das Verhalten der Cuminsäure bestätigt diese Anschauung in schlagender Weise. Bei vorsichtig geleiteter Oxydation entsteht aus dieser Säure zunächst eine Oxysäure (R. MEYER, *B.* 11, 1283):



$$CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2 + O = CH_3.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$$

und dann wird durch weitere Oxydation gebildet:



$$CH_3.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2 + O_6 = CH_3.C_6H_4.CO_2H + 2CH_2O_2 + H_2O.$$

Enthält ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} mehrere Seitenketten in unsymmetrischer Lagerung so können, bei der Oxydation, isomere Säuren auftreten. Aus Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_2(CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:3:4)$ können daher 3 isomere Säuren $C_9H_{10}O_2$ entstehen 1) $CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1:3:4$; 2) $CH_3 : CO_2H : CH_3 = 1:3:4$ und 3) $CH_3 : CH_3 : CO_2H = 1:3:4$. Zwei von diesen Säuren (1 und 3) treten auch wirklich auf bei der Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure.

Zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} benutzt man fast ausschliesslich verdünnte Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure, 3—4 Vol. Wasser) (s. S. 60), weil in diesem Falle die Oxydation sich hauptsächlich nur auf eine Seitenkette erstreckt und auch Körper der o-Reihe oxydirt werden, was z. B. mit Chromsäure nicht gelingt. Es ist dabei aber nicht zu vermeiden, dass die gleichzeitig frei werdenden salpetrigen Dämpfe eine theilweise Nitrirung der gebildeten Säure bewirken. Die erhaltene Säure muss daher gereinigt werden, und zwar zunächst durch Destillation mit Wasserdämpfen, weil sich dann die Nitrosäuren nur wenig verflüchtigen, etwa entstandene mehrbasische Säuren aber völlig zurück bleiben. Den letzten Rest an beigemengter Nitrosäure entfernt man durch Kochen mit Zinn und starker Salzsäure. Die Nitrosäure geht dann als leicht lösliche Amidosäure in die Salzsäure über (BEILSTEIN, *A.* 137, 303).

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ lassen sich ferner aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen durch Behandeln derselben mit CO_2 oder $COCl_2$ in Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS):



$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5.CO_2H. \qquad C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl.$$

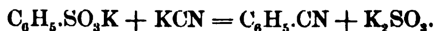
Chlorkohlenoxyd erzeugt zunächst ein Säurechlorid, das aber durch Wasser leicht in HCl und die Säure zerlegt werden kann.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Glühen der Sulfonsäuresalze $C_nH_{2n-7}.SO_3K$ mit Natriumformiat (V. MEYER, *A.* 156, 273).



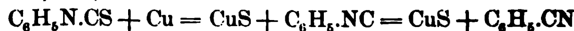
$$C_6H_5.SO_3K + HCO_2Na = C_6H_5.CO_2Na + KHSO_3.$$

Erhitzt man dieselben Sulfonsäuresalze mit Cyankalium so erhält man Säurenitrile (MERZ, *Z.* 1868, 33).



$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + K_2SO_3.$$

Säurenitrile werden ebenfalls gebildet bei anhaltendem Erhitzen von Senfölen mit Kupferpulver (WEITH, *B.* 6, 212)



$$C_6H_5N.CS + Cu = CuS + C_6H_5.NC = CuS + C_6H_5.CN$$

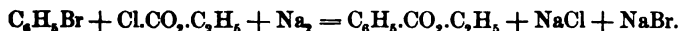
und beim Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit KCN Diese Reaktion erfolgt aber nur leicht, sobald das Haloïd sich in der Seitenkette be

det. $C_6H_5.CH_2Cl + KCN = C_6H_5.CH_2.CN + KCl$. Befindet sich das Haloïd im Kerne, lässt man (z. B. auf das Bromderivat) gleichzeitig Kohlensäure und Natrium einwirken (KEKULÉ, *A.* 137, 178).



$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

der man erhitzt das Bromderivat mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam (WURTZ, *A. Spl.* 7, 125).



$$C_6H_5Br + Cl.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = C_6H_5.CO_2.C_2H_5 + NaCl + NaBr.$$

Dass entsprechend den einbasischen Säuren der Fettreihe die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ auch durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole und Aldehyde, sowie durch Anlagerung von Wasserstoff an wasserstoffärmere Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ u. a., gebildet werden können, versteht sich von selbst. Dasselbe gilt für die Bildung der Homologen der Benzoësäure aus solchen alkylirten Derivaten des Acetessigesters oder der Malonsäure, welche aromatischen Alkoholen entsprechen. Aus Natriumacetessigester und Benzylchlorid entsteht Benzylessigester $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5)CO_2.C_2H_5$, der beim Verseifen in Essigsäure und Benzylessigsäure zerfällt. Benzylmalonsäure $CH(C_7H_7)(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Benzylessigsäure $CH_2(C_7H_7).CO_2H$.

In ihrem allgemeinen Verhalten entsprechen die aromatischen Säuren durchaus den gesättigten Fettsäuren, nur ist bei ihnen keine solche stufenweise Aenderung in den physikalischen Eigenschaften bemerkbar wie bei den Fettsäuren. Die Anfangsglieder der Fettsäurereihe sind flüssig, in jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar; die niedrigen Homologen sind flüssig, die höheren fest. Die Dichtigkeit nimmt ab, ebenso die Löslichkeit in Wasser; der Siedepunkt wächst stetig. Die aromatischen Säuren zeigen keine dieser Regelmässigkeiten. Sie sind alle fest, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und namentlich in Aether. Sie verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen. Ihre Siedepunkte liegen ziemlich hoch; Regelmässigkeiten sind bei denselben noch nicht allgemein festgestellt.

Von den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ leiten sich alle Derivate ab, die von einbasischen Säuren der Fettreihe bekannt sind. Es existiren also auch hier Chloride, Anhydride, Amide, Nitrile, Isonitrile u. s. w. Eine besondere Erwähnung verdienen nur die Substitutionsprodukte. Es kann der Wasserstoff im Alkyl der Säure durch Fl, Cl, Br, J, CN, NO_2, NH_2, OH, SO_3H vertreten werden und zwar kann der eintretende Stoff den Wasserstoff im Kern oder in der Seitenkette ersetzen. Substitutionsprodukte der ersteren Art zeichnen sich durch einen hohen Grad von Beständigkeit aus; Substitutionsprodukte, welche den substituirenden Stoff (namentlich wenn dieser saurer Natur ist) in der Seitenkette enthalten, sind meist sehr unbeständig und verlieren leicht die substituirenden Stoffe. Bei direkter Einwirkung von Chlor, Salpetersäure u. s. w. erfolgt fast stets Substitution von Wasserstoff im aromatischen Kern. Bei höherer Temperatur gelingt es zwar, den Wasserstoff in den Seitenketten durch Chlor und Brom zu ersetzen, immerhin erfolgt aber diese Substitution sehr schwierig. Eine Nitrirung der Seitenketten ist bei den Säuren ebenso wenig möglich, wie bei den übrigen aromatischen Verbindungen. Die substituirten Säuren entstehen ausserdem durch Oxydation der Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe. $C_6H_4(NO_2).CH_3 + O_3 = C_6H_4(NO_2).CO_2H + H_2O$. Weil diese Derivate schwerer oxydirt werden als die Kohlenwasserstoffe selbst (namentlich wenn im Alkyl der Säure Wasserstoff durch NO_2 oder SO_3H vertreten ist), so wendet man in diesem Falle nicht Salpetersäure, sondern das S. 59 beschriebene Chromsäuregemisch an. Der Verlauf der Oxydation scheint davon abzuhängen, ob sich neben der zu oxydirenden Seitenkette negative Gruppen finden oder nicht. Im ersten Falle wird die Oxydation meist erschwert und findet oft gar nicht statt. So werden z. B. o-Nitroderivate von Kohlenwasserstoffen durch Chromsäuregemisch nicht in Säuren übergeführt. Offenbar übt die negative Nitrogruppe auf die neben ihr befindliche Seitenkette einen schützenden Einfluss aus. — Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit Haloïden in der Seitenkette entstehen durch direkte Addition von Haloïden an ungesättigte Säuren. So liefert Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ sehr leicht Phenyldibrompropionsäure $C_9H_8Br_2O_2$. — Von den nitrirten Säuren leiten sich alle dieselben Reduktionsprodukte ab, welche auch durch Reduktion von nitrirten Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Man kennt demnach Azoxy-, Azo-, Amidosäuren u. s. w.

Beim Glühen mit Kalk zerfallen alle Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ in CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6}. $C_nH_{2n-8}O_2 = CO_2 + C_{n-1}H_{2n-8}(C_{n-1}H_{2n-8} + CH_2 = C_nH_{2n-6})$. Eine gleiche glatte Spaltung gelingt bei den Substitutionsprodukten — die Amidosäuren ausgenommen — meistens nicht, da Nebenreaktionen eintreten. — Durch Glühen der Calciumsalze für sich resultiren Ketone.

Die Homologen der Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ sind einer weiteren Oxydation fähig.

Enthalten dieselben nur eine Seitenkette, so entsteht bei der Oxydation (mit Chromsäur gemisch) Benzoësäure, aus den Säuren mit 2 und mehr Seitenketten zwei- und mehr basische Säuren. Aus a-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ entsteht $C_6H_5.CO_2H$. Aus Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.CH_3$ entsteht $CO_2H.C_6H_4.CO_2H$. — Die Säuren $C_nH_{2n-7}.CO_2$ können direkt in die Base $C_nH_{2n-7}.NH_2$ übergeführt werden (s. Dibenzhydroxamsäure)

Aetherifikation der aromatischen Säuren s. S. 184.

1. Benzoësäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Benzoëharz, im Drachenblute, Perubalsam, Tolubalsam, im Bibergeil (s. Castorin). Nach älteren (bisher nicht controlirten) Angaben soll Benzoësäure auch in verschiedenen Pflanzen vorkommen. In den Preisselbeeren ist sie von Löw (*J. pr.* [2] 19, 312) nachgewiesen worden. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Toluol C_7H_8, Benzylalkohol, Bittermandelöl, Zimmtsäure etc.: siehe oben. Entsteht, neben Phtalsäure $C_8H_6O_4$, beim Behandeln von Benzol mit Braunstein und starker Schwefelsäure, in der Kälte. Giebt man dem Gemenge etwas Ameisensäure hinzu so wird mehr Benzoësäure gebildet (CARIUS, *A.* 148, 51 u. 59). Beim Einleiten von CO_2 in mit Chloraluminium versetztes Benzol (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1878, 739). — Beim Erhitzen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit Wasser im Rohr. $C_6H_5.CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + 3HCl$. Beim Kochen von Hippursäure mit Salzsäure: $(C_7H_5O)NH.CH_2.CO_2H + H_2O = C_7H_6O_2 + NH_2.CH_2.CO_2H$. Beim Glühen von phtalsaurem Calcium mit Aetzkalk (DEPOUILLY, *A. Spl.* 4, 128). $2C_6H_4(CO_2)_2Ca + Ca(OH)_2 = (C_6H_5.CO_2)_2Ca + 2CaCO_3$. — Bildung der Benzoësäure aus Brombenzol, Benzolsulfonsäure und Anilin s. oben. — *Darstellung.* Aus Benzoëharz. Die officinelle Benzoësäure darf nur durch Sublimation aus Benzoëharz dargestellt werden (Apparat dazu von HAGER, s. dessen Commentar zur *Pharmacop. German.* 1, 43). Man verwandelt am besten Siam-Benzoë, weil dieselbe sicher zimmtsäurefrei ist. Durch Sublimation lässt sich nicht alle Benzoësäure aus dem Harze gewinnen. Dies gelingt nur durch anhaltendes Digeriren des fein gepulverten Harzes mit Kalk oder Soda (auf 100 Thle. Harz 20—24 Thle. krystallisirte Soda oder 25 Thle. CaO) und Wasser. Bei Anwendung von Kalk fällt die Benzoësäure reiner aus, dafür ist aber der Rückstand weiter nicht verwerthbar. Mit Soda wird eine stärker gefärbte Säure erhalten, der Harzrückstand kann aber auf Räucherkerzen u. drgl. verarbeitet werden.

Aus Harn. Der Harn von Pferden, Kühen etc. wird auf 1/2 oder 1/3 Volumen abgedampft, filtrirt, mit Salzsäure versetzt und die nach einigen Stehen in der Kälte abgeschiedene Hippursäure abfiltrirt. Man kocht sie 1/4 Stunde lang mit roher Salzsäure.

Aus Phtalsäure. Man erhitzt phtalsauren Kalk mit Kalkhydrat auf 330—350°. — Zweckmässiger ist es, nach LAURENT (*J.* 1868, 549) aus phtalsaurem Ammoniak, durch Erhitzen, Phtalimid darzustellen und dieses mit gelöschtem Kalk zu destilliren. Man erhält dann Benzonitril, welches man durch Kochen mit Natronlauge in Benzoësäure überführt.

I. $C_6H_4(CO_2.NH_4)_2 = C_6H_4(CO)_2.NH + NH_3 + 2H_2O$. — II. $C_6H_4(CO)_2NH + CaO = C_6H_5.CN + CaCO_3$. — III. $C_6H_5.CN + NaOH + H_2O = C_6H_5.CO_2Na + NH_3$.

Aus Toluol. Man erhitzt Benzotrichlorid mit Wasser in geschlossenen Gefäßen. Der Säure hängt leicht die kaum zu entfernende Chlorbenzoësäure an (RAD, *D.* 231, 538). — Man kocht Benzylchlorid mit verdünnter Salpetersäure (GRIMAUX, LAUTH, *Bl.* 7, 100); am besten wendet man 100 Thle. C_7H_7Cl, 300 Thle. Salpetersäure (von 35° B.) und 200 Thle. Wasser an (LUNGE, *B.* 10, 1275).

Zur Reinigung wird die Benzoësäure aus (25 Thln.) siedendem Wasser umkrystallisirt. Man entfärbt sie durch Thierkohle oder durch Kochen (und Umkrystallisiren) aus verdünnter Salpetersäure.

Glänzende, monokline (BODEWIG, *J.* 1879, 675) Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 121,4°; Siedep.: 249,2° (cor.) (KOPP, *A.* 94, 303). Durch geringe Beimengungen wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt und auch die Löslichkeit im Wasser nimmt dann zu (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 318). Spec. Gew. = 1,201 bei 21° (MENDELEJEW, *J.* 1858, 274); = 1,0838 bei 121,4° (im flüssigen Zustande, gegen Wasser von 0° KOPP); = 1,337 (bei gewöhnl. Temp.; sublimirte Säure) (RÜDORFF, *B.* 12, 250); = 1,292 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). 1 Thl. Benzoësäure löst sich bei 0° in 640 Thln. Wasser (OST, *J. pr.* [2] 17, 232). 1000 Thle. Wasser lösen bei 4,5° 1,823 Thle.; bei 10° 2,068 Thl., bei 17,5° 2,684 Thl., bei 31° 4,247 Thle; bei 40° 5,551 Thle.; bei 60,5° 12,132 Thle.; bei 70° 17,81 Thle.; bei 75° 21,931 Thl. (BOURGOIN, *A. ch.* [5] 15, 168). 60 Thle. einer Lösung in absolutem Aether bei 15° halten 23,86 Thle; 100 Thle. einer Lösung in Alkohol (90 %) halten bei 15° 29,39 Thle.; 100 Thle. der Lösung in absolutem Alkohol bei 15° halten 31,8 Thle. Benzoësäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 245). — Benzoësäure sublimirt schon bei 100°. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Zerfällt beim Glühen mit Kalk (MITSCHERLICH) oder beim Schmelzen mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1256) in CO_2 und Benzol. Dieselbe Zerlegung erleidet die Benzoësäure beim

iten durch eine glühende Röhre, nur wird dabei das Benzol größtentheils in
·l umgewandelt (G. SCHULTZ, *A.* 174, 202).
m Erwärmen von Benzoësäure mit Braunstein und starker Schwefelsäure (3 Thle.
1 Thl. Wasser) auf 100° entstehen Ameisensäure, CO_2 und Phtalsäure (CARIUS,
72). Kocht man Benzoësäure mit PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure, so wird
ernsteinsäure gebildet (SHEPARD, MEISSNER, *J.* 1866, 398). In den Organismus
ırte Benzoësäure geht in den Harn zumeist als Hippursäure über (WÖHLER),
itig wandelt sich aber ein Theil in Bernsteinsäure um (SHEPARD, MEISSNER).
ochen einer wässrigen Lösung von Benzoësäure mit Natriumamalgam werden
lkohol, ein krystallisirter Körper $C_{14}H_{14}O_2$ (Isohydrobenzoïn?) und Benzoleïnsäure
, gebildet (HERRMANN, *A.* 132, 75). Benzoësäure, über glühenden Zinkstaub ge-
ird zu Bittermandelöl reducirt (BAEYER, *A.* 140, 296). Von Jodwasserstoffsäure
ew. = 2,0) wird Benzoësäure bei 275—280° zunächst zu Toluol C_7H_8 und dann
$_{14}$ und C_8H_{12} reducirt (BERTHELOT, *J.* 1867, 346). Beim Schmelzen von Calcium-
mit Calciumformiat entsteht Bittermandelöl (PIRIA). Beim Schmelzen von Kalium-
mit ameisensaurem Natrium werden Terephtalsäure und Isophtalsäure gebildet
ER, *B.* 6, 876). Dieselben Säuren entstehen auch beim Erhitzen des Natrium-
es für sich (CONRAD, *B.* 6, 1395). Bei der Destillation von Calciumbenzoat er-
an Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$, wenig Benzol, Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ und Tetra-
ıethan $C_{25}H_{20}$ (FRANCHIMONT, KEKULÉ, *B.* 5, 909). Derselbe Kohlenwasser-
rd bei der Destillation von Baryumbenzoat erhalten (BEHR, *B.* 5, 971). Bei der
tion von Baryumbenzoat mit Schwefel werden Benzol, Benzoësäure, Benzophenon,
yl u. a. gebildet (RADZISZEWSKI, SOKOLOWSKI, *B.* 7, 143; vrgl. PFANKUCH,
2] 6, 110). — Bei der Destillation von Kupferbenzoat treten Benzol, Benzoësäure,
ither $(C_6H_5)_2O$, Phenylbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_5$ und Phenol auf (LIST, LIMPRICHT,
190). Wird nur auf 275° erhitzt, so bleibt im Rückstande salicylsaures Kupfer
IG, *A.* 53, 88 u. 91). — Silberbenzoat und flüssiges $COCl_2$ wirken nach der
ng: $Ag.C_7H_5O_2 + COCl_2 = C_7H_5O.Cl + CO_2 + AgCl$ (V. MEYER, *A.* 156, 271).
nzoësaure Salze: SESTINI, *Bl.* 13, 488. — $NH_4.C_7H_5O_2$. Rhombische Krystalle
IAC, *J.* 1857, 332). Spec. Gew. = 1,262 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Beim Ver-
der Lösung entsteht ein saures Salz (BERZELIUS); — $NH_4.C_7H_5O_2.C_7H_6O_2$ — s. S. 1101.
Lithiumsalz bildet Blättchen, die sich in $3^1/_2$ Thln Wasser von 15°, in $2^1/_2$ Thln.
von 100° und in 10 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,838) lösen (SHUTTLEWORTH,
, 556). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Beim Behandeln des wasserfreien Salzes mit Chlorschwefel bildet
lorbenzoyl $C_7H_5O.Cl$ (HEINTZ, *J.* 1856, 464; CARIUS, *A.* 106, 299). Bei der Destillation
lorjod treten Jodbenzol und CO_2 auf. $C_6H_5.CO_2Na + ClJ = C_6H_5J + NaCl + CO_2$
ENBERGER, *A.* 120, 119). — $K.\bar{A} + 3H_2O$. Zerfällt durch Bromcyan in Benzonitril
$_2.C_6H_5.CO_2K + CNBr = C_6H_5.CN + CO_2 + KBr$ (CAHOURS, *A.* 108, 319); — $K.C_7H_5O_2$.
. Blätter (aus Alkohol), wenig löslich in kaltem Wasser (GERHARDT, *J.* 1852, 450). —
$+ 3H_2O$. 1 g wasserfreies Salz löst sich in 22 ccm Wasser von 25°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$.
sche (?)(SCHABUS, *J.* 1854, 409) Nadeln (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 191; BEILSTEIN,
BACH, *A.* 132, 151). 1 Thl. löst sich in 37,7 Thln. Wasser von 5° (BEILSTEIN,
BACH, *A.* 132, 320). Spec. Gew. = 1,435—1,457 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). —
$+ 2H_2O$. Kleine Blättchen (KOLBE, LAUTEMANN). Spec. Gew. = 1,800 (SCHRÖDER, *B.*
). — $Zn.\bar{A}_2$. Tafeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$
, *A.* 106, 325). — $Hg_2(C_7H_5O_2)_2$. Krystallinischer Niederschlag (HARFF); — $Hg(C_7H_5O_2)_2$
. Voluminöser Niederschlag, ziemlich löslich in heißem Wasser, löslich in 370 Thln.
(HARFF). — $Ce(C_7H_5O_2)_3 + 3H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 190). — $Al_2(C_7H_5O_2)_3(OH)_3$
. Krystalle. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $La(C_7H_5O_2)_3 + 3H_2O$ (CZUDNOWICZ,
, 129). — $Sn(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Röthlichweißer Niederschlag; — $C_7H_6O_2.9Sn(OH)_4 +$
— $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol (BERZELIUS); — $Pb(C_7H_5O_2)_2$.
BERZELIUS); — $Pb(C_7H_5O_2)(C_2H_3O_2).3PbO$ (?) (VARRENTRAPP, *A.* 35, 79). — $Cr(C_7H_5O_2)_2$
0°) (MOBERG, *J. pr.* 44, 330); — $Cr(C_7H_5O_2)_3 + xH_2O$. Hellblauer Niederschlag. Geht
ochen mit Wasser oder Alkohol über in $Cr_2(C_7H_5O_2)_4(OH)_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 124,
· $Mn(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$ (JOHN). — $Fe(C_7H_5O_2)_2$ (?). Krystalle (BERZELIUS); — $Fe_2(C_7H_5O_2)_3$
$+ 6H_2O$. Fleischfarbener Niederschlag (HISINGER, THOMSON). — $Co(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$.
$_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$. — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Hellblauer Niederschlag, krystallisirt aus
Wasser in Tafeln. — $Ag.C_7H_5O_2$. Dicker, weißer Niederschlag, krystallisirt aus viel
m Wasser in langen Blättchen (WÖHLER, LIEBIG). Löslich in 1,96 Thln. absolutem
bei 20° (MITSCHERLICH).

nzoësaurer Harnstoff $(CH_4N_2O)_2.C_7H_6O_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Harnstoff
nzoësäure in absolutem Alkohol (DESSAIGNES, *J.* 1857, 545). — Blättrige Krystalle.
urch Wasser zersetzt.

thylester $CH_3.C_7H_5O_2$. *Darstellung.* Man sättigt eine Lösung von Benzoësäure in

überschüssigem Holzgeist mit Salzsäuregas, digerirt einige Stunden im Wasserbade und fällt dann mit Wasser (CARIUS, *A.* 110, 210) (Darstellung von reinem Holzgeist). — Flüssig. Siedep.: 199,2° bei 746,4 mm; spec. Gew. = 1,1026 bei 0°, = 1,0876 bei 16,3° (KOPP, *A.* 94, 307), = 1,0921 bei 12,3° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_5O_2$. Siedep.: 212,9° bei 745,5 mm; spec. Gew. = 1,0657 bei 0°, = 1,0556 bei 10,5° (KOPP), = 1,0517 bei 14,1° (MENDELEJEW). Siedep.: 211,2° (cor.); spec. Gew. = 1,0502 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 160, 208). Zerfällt beim Erhitzen mit Baryt BaO auf 150—180° in Baryumbenzoat und Baryumalkoholat (BERTHELOT, FLEURIEU, *A. Spl.* 1, 271). Natriumalkoholat erzeugt wesentlich Natriumbenzoat und Aethyläther $(C_2H_5)_2O$ (GEUTHER, *J.* 1868, 513), daneben entstehen Ameisensäure, ein Oel $C_{26}H_{26}O_3$(?) (Siedep.: 217°) und eine über 360° siedende zähe Masse $C_{37}H_{36}O$ (SCHIELE, *J. pr.* [2] 4, 445). Beim Erhitzen mit Brom auf 170—270° wird freie Benzoësäure gebildet und gebromtes Bromäthyl $C_2H_4Br_2$ (NAUMANN, *A.* 133, 200). $C_7H_5O_2.C_2H_5 + 2Br = C_7H_6O_2 + C_2H_4Br_2$. PCl_5 wirkt nicht auf Benzoësäure-Aethylester (CAHOURS, *J.* 1847/48, 533).

Verbindungen von Benzoëester. Mit Titanchlorid: DEMARÇAY, *Bl.* 20, 229. Diese Verbindungen sind fest, krystallinisch; sie zersetzen sich beim Schmelzen. $C_2H_5.C_7H_5O_2.2TiCl_4$. Liefert bei oft wiederholter Destillation einen Körper $C_2H_5.C_7H_5O_2.TiCl_4.2C_7H_5O.Cl$. — $C_2H_5.C_7H_5O_2.TiCl_4$. — $2(C_2H_5.C_7H_5O_2).TiCl_4$. — $C_2H_5.C_7H_5O_2.TiCl_3(OC_2H_5)$. Entsteht aus $TiCl_3(OC_2H_5)$ und Benzoëester. — Mit Aluminiumchlorid. — $C_2H_5.C_7H_5O_2.AlCl_3$. Krystallinisch, leicht löslich in Benzol. Wird von Wasser zersetzt unter Abscheidung von Benzoëester (GUSTAVSON, *B.* 13, 157).

Propylester $C_3H_7.C_7H_5O_2$. Siedep.: 229,5° (cor.); spec. Gew. = 1,0316 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 161, 28).

Isopropylester $C_3H_7.C_7H_5O_2$. Flüssig. Zerfällt bei der Destillation völlig in Benzoësäure und Propylen. (Charakteristisch; Reaktion auf Isopropylalkohol) (LINNEMANN, *A.* 161, 51). Nach SILVA (*Bl.* 12, 225) siedet der Ester bei 218°; spec. Gew. = 1,023 bei 0°, = 1,013 bei 25°.

Normalbutylester $C_4H_9.C_7H_5O_2$. Dickflüssig. Siedep.: 247,3° (cor.); spec. Gew. = 1,0000 bei 20°. Erstarrt nicht bei —20° (LINNEMANN, *A.* 161, 192).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_7H_5O_2$. Siedep.: 260,7° bei 745,6 mm; spec. Gew. = 1,0039 bei 0°, = 0,9925 bei 19,4° (KOPP, *A.* 94, 311). Entsteht auch beim Erhitzen von benzoësaurem Aethylester mit Isoamylalkohol auf 217—240°. Erhitzt man benzoësaures Aethyl mit essigsaurem Isoamyl auf 300°, so entstehen essigsaures Aethyl und benzoësaures Isoamyl (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 133, 207).

Oktylester $C_8H_{17}.C_7H_5O_2$. Flüssig. Siedep.: 305—306° (ZINCKE, *A.* 152, 7).

Isocaprinester $C_{10}H_{21}.C_7H_5O_2$. Siedet weit über 280° (BORODIN, *J.* 1864, 338).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_7H_5O_2$. Schuppen. Schmelzp.: 30°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol (BECKER, *A.* 102, 221).

Allylester $C_3H_5.C_7H_5O_2$. Flüssig. Siedep.: 242° (ZININ, *A.* 96, 362); 230° (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 360); 228° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 297).

Acetylcarbinolester $C_{10}H_{10}O_3 = (CH_3.CO.CH_2).C_7H_5O_2$. *Darstellung.* Aus Chloraceton und alkoholischem Kaliumbenzoat (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 639). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 23,5—24°. Siedep.: 263—264°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Leicht löslich in Alkohol und Aether u. s. w.; scheidet sich aus diesen Lösungen zunächst ölig aus.

Aethylenester $C_{16}H_{14}O_4 = C_2H_4(C_7H_5O_2)_2$. Gerade, rhombische Prismen (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 676). Schmelzp.: 67°. Siedet unzersetzt oberhalb 360° (WÜRTZ, *J.* 1859, 486).

Benzoësalzsäureäthylenester $C_9H_9ClO_2 = Cl.C_2H_4.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein auf 100° erhitztes Gemenge von Glykol und Benzoësäure (SIMPSON, *A.* 113, 121). — Flüssig. Siedep.: 260—270°.

Propylenester $C_{17}H_{16}O_4 = C_3H_6(C_7H_5O_2)_2$. a. Normalpropylenester $CH_2(CH_2.C_7H_5O_2)_2$. Orthorhombische Krystalle. Schmelzp.: 53° (REBOUL, *A. ch.* (5) 14, 500).

b. Gewöhnlicher Isopropylenester $CH_3.CH(C_7H_5O_2).CH_2(C_7H_5O_2)$. Zähe Flüssigkeit; Siedep.: 240° bei 12—14 mm (FRIEDEL, CRAFTS, *Z.* 1871, 490; vrgl. MAYER, *A.* 133, 255).

c. Acetonäther $(CH_3)_2.C(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus $(CH_3)_2CClJ$ (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 360), $(CH_3)_2CBr_2$ (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 195) und Silberbenzoat. — Grofse, monokline Oktaëder (aus Aether). Schmelzp.: 69—71°. Siedet unzersetzt bei 230—240° bei 10 mm (O.). Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Benzoësäure und Aceton.

Amylenester $C_{19}H_{20}O_4 = C_5H_{10}(C_7H_5O_2)_2$. Blätter. Schmelzp.: 123° (MAYER, *A.* 133, 256).

Benzoësaures Glycerin. Monobenzoïn $C_{10}H_{12}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_7H_5O_2)$. *Bildung.* Durch 15—20 stündiges Erhitzen von Benzoësäure mit Glycerin auf 275° (BER-

LOT, Chimie org. fondée s. l. synth. 2, 108). — Zähes Oel. Spec. Gew. = 1,228 bei 5°. Aeufserst löslich in Aether und Alkohol. Zersetzt sich bei der Destillation.

Tribenzoïn $C_{24}H_{20}O_6 = C_3H_5(C_7H_5O_2)_3$. *Darstellung.* 1 Thl. Monobenzoïn wird 10—15 Thln. Benzoësäure 4 Stunden lang auf 250° erhitzt (BERTHELOT). — Nadeln s Aether).

Benzochlorhydrin $C_{10}H_{11}ClO_3 = C_3H_5(OH)(C_7H_5O_2)Cl$. *Bildung.* Bei der Einrkung von Salzsäure auf ein Gemenge von Benzoësäure und Glycerin (BERTHELOT, him. org. synth. 2, 146). — Flüssig. Erstarrt bei —40°.

Benzodichlorhydrin $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_3H_5(C_7H_5O_2)Cl_2$. *Bildung.* Aus Epichlorydrin C_3H_5ClO und Chlorbenzoyl bei 180° (TRUCHOT, *A.* 138, 298). — Oelig. Spec. ew. = 1,441 bei 8°. Siedep.: 222° bei 40—50 mm.

Benzosuccinin $C_{14}H_{14}O_6 = C_3H_5(C_7H_5O_2)(C_4H_4O_4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von lycerin mit Benzoësäure und Bernsteinsäure auf 200° (BERTHELOT, *J.* 1856, 603). — the, schwarzbraune Masse.

Benzoësaurer Erythrit. Monobenzoat $C_{11}H_{14}O_5 = C_4H_6(C_7H_5O_2)(OH)_3$. *Bilung.* Aus Erythrit und Benzoësäure bei 250° (BERTHELOT, Chim. org. 2, 224). — larzig, wird mit der Zeit krystallinisch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol nd Aether.

Tetrabenzoat $C_{32}H_{26}O_8 = C_4H_6(C_7H_5O_2)_4$. *Bildung.* Aus dem Monobenzoat und 0—15 Thln. Benzoësäure bei 200° (BERTHELOT). — Fast unlöslich in Wasser, löslich Aether.

Pinittetrabenzoat (Pentabenzoat?). *Bildung.* Aus Benzoësäure und Pinit bei 00—250° (BERTHELOT, *A. ch.* (3) 46, 76). — Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Benzoësaurer Mannit. Mannitandibenzoat $C_{20}H_{20}O_7 = C_6H_8(C_7H_5O_2)_2(OH)_2O$. *Bildung.* Aus Mannit und Benzoësäure bei 200° (BERTHELOT, Chim. org. synth. 2, 193). - Weiches Harz. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexabenzoat $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. *Bildung.* Aus Mannitandibenzoat und Benzoësäure bei 200—250° (BERTHELOT). - Festes Harz.

Benzoësaurer Dulcit. Hexabenzoat $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. *Bildung.* Aus Dulcit und 8 Mol. Chlorbenzoyl bei 150° (BOUCHARDAT, *A. ch.* (4) 27, 163). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Sublimirt bei 220° unter geringer Zersetzung. Verdünnte, wässrige Alkalien wirken sehr langsam ein. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Hexanitrobenzoat $C_6H_8(C_7H_4.NO_2.O_2)_6$.

Dulcitandibenzoat $C_{20}H_{20}O_7 = C_6H_8(C_7H_5O_2)_2(OH)_2O$. *Darstellung.* Wie Mannitandibenzoat (BERTHELOT). — Terpentinartiges Harz. Sehr löslich in Aether.

Dulciantetrabenzoat $C_{34}H_{28}O_9 = C_6H_8(C_7H_5O_2)_4O$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dulcithexabenzoat und bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus starkem Alkohol in der Mutterlauge (BOUCHARDAT). — Harzig. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in heifsem, leicht in Aether. Verdünnte Alkalien zerlegen den Aether selbst bei 140—150° nur langsam (in über 8 Stunden) in Benzoësäure und Dulcitan.

Glukosedibenzoat $C_{20}H_{18}O_7 = C_6H_8(C_7H_5O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Glukose und Benzoësäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 100). — Dickflüssig. Etwas löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt beim Verseifen mit alkoholischer Salzsäure Glukose.

Phenylester $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Kupferbenzoat (ETTLING, STENHOUSE, *A.* 53, 77, 99; LIST, LIMPRICHT, *A.* 90, 191). Aus Phenol und Benzoylchlorid (GERHARDT, LAURENT, *A.* 75, 75); beim Kochen von Phenol mit Benzamid $C_7H_5O.NH_2$ (GUARESCHI, *A.* 171, 141). — Monokline Prismen (aus Aetheralkohol) (BODEWIG, *J.* 1879, 675). Schmelzp.: 68—69°; Siedep.: 314° (cor.) (GUARESCHI). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Wird von wässriger Kalilauge sehr schwer, von alkoholischer Kalilauge sehr leicht verseift.

Substitutionsprodukte: LIST, LIMPRICHT.

Chlorphenylester $C_{13}H_9ClO_2 = C_6H_4Cl.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Phenylbenzoat (STENHOUSE). — Krystalle. Schmelzp.: 87°. Giebt mit alkoholischem Kali Benzoësäure.

Bromphenylester $C_6H_4Br.C_7H_5O_2$ und **Dibromphenylester** entstehen beim Uebergiefsen von Phenylbenzoat mit Brom. Beide Verbindungen krystallisiren und liefern mit alkoholischem Kali Benzoësäure (L., L.).

Dinitrophenylester $C_{13}H_8N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.C_7H_5O_2$. *Darstellung.* Aus Dinitrophenol und Benzoylchlorid (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 77). — Gelbe, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Aether.

Trinitrophenylester $C_{13}H_7N_3O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.C_7H_5O_2$. *Darstellung.* Aus Prikrin-

säure und Benzoylchlorid (LAURENT, GERHARDT). — Goldgelbe, rhombische Blättchen (aus kochendem Alkohol). In kaltem Alkohol noch schwerer löslich als der Dinitrophenylester; sehr wenig löslich in kaltem Aether.

m-(?)**Nitrobenzoësäure-Dinitrophenylester** $C_{13}H_7N_3O_8 = C_6H_3(NO_2)_2.C_7H_4(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phenylbenzoat in Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT). — Krystallinisch. Schmelzp.: 150°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Nitrobenzoësäure und Dinitrophenol.

m-(?) **Nitrobenzoësäure-Dibromphenylester** $C_7H_4(NO_2)O_2.C_6H_3Br_2$. Beim Behandeln von Dibromphenylbenzoat mit Salpeterschwefelsäure. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 90—100°.

Oxyazobenzolbenzoat $C_{19}H_{14}N_2O = C_6H_5.N_2.C_6H_4.C_7H_5O_2$. Krystalle. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Toluol, schwieriger in Aether, am wenigsten in Weingeist (TSCHIRWINSKY, *B.* 6, 561).

Kresylester $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.C_7H_5O_2$. a. o-Derivat. Flüssig (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621; KEKULÉ, *B.* 7, 1007).

b. m-Derivat. Krystallinisch. Schmelzp.: 38°; Siedep.: 290—300° (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

c. p-Derivat. *Bildung.* Entsteht auch beim Kochen von Benzamid mit (rohem) Kresol (GUARESCHI, *A.* 171, 142). — Tafeln. Schmelzp.: 70° (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

Thymylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_{10}H_{13}.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Aus Thymol und Chlorbenzoyl (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 44). — Krystallinisch. Schmilzt bei Blutwärme. Wird von conc. Schwefelsäure in Benzoësäure und Thymolsulfonsäure zerlegt.

Nitrosothymylester $C_{17}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{12}(NO).C_7H_5O_2$. *Bildung.* Aus Nitrosothymolkalium und Chlorbenzoyl (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 110°.

Benzylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.C_7H_5O_2$. *Vorkommen.* Im Perubalsam (KRAUT, *A.* 152, 130). — *Bildung.* Aus Benzylalkohol und Chlorbenzoyl (CANNIZZARO, *Gm.* 6, 40). — Blätter, unter 20° schmelzend; Siedep.: 345° (C.). Flüssig; Siedep.: 303—304° (cor.); spec. Gew. = 1,114 bei 18,5° (K.).

Sycocerylester $C_{25}H_{34}O_2 = C_{18}H_{29}.C_7H_5O_2$. Prismen (aus $CHCl_3$). Spurenweise löslich in absolutem Alkohol, in jedem Verhältniss in $CHCl_3$ und Benzol (WARREN, MÜLLER, *J.* 1861, 641).

Benzoësaurer Isovaleraldehyd (Isoamylidendibenzoat) $C_{19}H_{20}O_4 = C_5H_{10}(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Benzoësäureanhydrid bei 260° (GUTHRIE, KOLBE, *A.* 109, 298). — Krystallinisch. Schmelzp.: 111°; Siedep.: 264°. Unlöslich in Wasser. Wird von Aetzkali in Benzoësäure und Isovaleraldehyd zerlegt.

Derivate der Benzoësäure. **Benzoylfluorid** $C_7H_5O.Fl = C_6H_5.CO.Fl$. *Bildung.* Man übergiefst KFl.HFl mit Chlorbenzoyl (BORODIN, *A.* 126, 60). — Heftig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161,5° bei 745 mm. Schwerer als Wasser. Greift das Glas kaum an. Zerfällt durch Wasser in HFl und Benzoësäure.

Benzoylchlorid $C_7H_5OCl = C_6H_5.CO.Cl$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Chlor (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 262). Aus Benzoësäure und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 40); aus Benzoësäure, Kochsalz und Kaliumpyrosulfat bei 200°. $C_7H_6O_2 + 2NaCl + K_2S_2O_7 = C_7H_5OCl + HCl + Na_2SO_4 + K_2SO_4$ (BEKETOW, *A.* 109, 256). Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über ein auf 200° erhitztes Gemenge Benzoësäure und P_2O_5 (FRIEDEL, *B.* 2, 80). Beim Versetzen einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol mit Chloraluminium. $C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$ (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* 10, 1855). Aus Natriumbenzoat und Chlorschwefel (CARIUS, *A.* 106, 302). — *Darstellung.* Man destillirt Benzoësäure mit etwas mehr als der theoretischen Menge PCl_5. — Man trägt in 1 Thl. $POCl_3$ 1,9 Thle. trocknes Natriumbenzoat ein. $2C_7H_5O_2Na + POCl_3 = 2C_7H_5OCl + NaCl + NaPO_3$. — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 198—198,3° bei 749,4 mm; spec. Gew. = 1,2324 bei 0°, = 1,2142 bei 19° (KOPP, *A.* 95, 34).

Chlorbenzoyl theilt mit allen Säureanhydriden die Eigenschaft leicht doppelte Umsetzungen einzugehen. Beim Erhitzen mit Jodkalium entsteht Benzoyljodid, mit Cyanquecksilber entsteht Benzoylcyanid, mit Wasserstoffkupfer CuH Bittermandelöl u. s. w. — Kaliumcyanat liefert mit Benzoylchlorid Benzonitril (SCHIFF, *A.* 101, 93) und Kyaphenin (CLOËZ); Rhodankalium liefert Benzonitril und CS_2 (LIMPRICHT, *A.* 99, 117), Rhodanblei aber Benzoylrhodanid. Beim Erhitzen mit Baryumoxyd auf 140—150° wird Benzoësäureanhydrid gebildet (GAL, *A.* 128, 127). Concentrirte Schwefelsäure erzeugt, in der Kälte, Benzoylschwefelsäure $C_7H_5O.SO_4H$, beim Erwärmen aber die isomere Benzoësulfonsäure $CO_2H.C_6H_4(SO_3H)$ (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° entsteht Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ (SCHISCHKOW, RÖSING, *J.* 1858, 279), neben etwas $C_6H_4Cl.CCl_3$ und $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ (LIMPRICHT, *A.* 134, 55). Chlorbenzoyl, mit Wasserstoff über erhitztes Palladiummohr geleitet, wird zu Bittermandelöl und Benzylalkohol reducirt (SAYTZEW,

J. pr. [2] 6, 128). — Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Chlorbenzoyl mit Natriumamalgam soll, neben Benzylalkohol, krystallisirtes, bei 146° schmelzendes Dibenzoyl $(C_7H_5O)_2$ entstehen (BRIGEL, *A.* 135, 172). JENA (*A.* 155, 104) fand diese Angabe nicht bestätigt. KLINGER erhielt bei dieser Reaktion viel Benzil. Leitet man durch ein Gemenge von Chlorbenzoyl und Natriumamalgam Salzsäuregas, so wird Benzylalkohol gebildet (LIPPMANN, *A.* 137, 252). — Mit Bernsteinsäureester setzt sich Benzoylchlorid um in Benzoësäureester, Bernsteinsäureanhydrid und C_2H_5Cl (KRAUT, *A.* 137, 254). — Bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Benzol und Chlorbenzoyl entstehen Benzoësäure und ein in Nadeln krystallisirender, bei 145—146° schmelzender Körper (ZINCKE, *B.* 6, 137). — Mit Dimethylanilin liefert Benzoylchlorid das Diketon $(C_6H_5.CO)_2.C_6H_3.N(CH_3)_2$, in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht aber Malachitgrün. — Verhalten von Benzoylchlorid gegen Kaliumcyanamid — s. Dibenzamid (S. 1101); Verhalten gegen Cyanamid — s. Benzoylcyanamid (S. 1102).

Verbindungen des Chlorbenzoyls. Chlorbenzoyl giebt mit Chloraluminium eine krystallinische Verbindung. — Verhalten von Chlorbenzoyl gegen Chlorzinn u. s. w.: CASSELMANN, *A.* 98, 235. — $C_7H_5OCl.TiCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 65° (BERTRAND, *Bl.* 34, 631).

Chlorbenzoylbittermandelöl — s. Bittermandelöl.

Benzoylbromid $C_7H_5O.Br$. *Bildung.* Aus (3 Mol.) Benzoësäure und (2 Mol.) PBr_3 (CLAISEN, *Kekulé, Lehrb. d. org. Chem.* 3, 414). Entsteht nicht bei der Einwirkung von PCl_3Br_2 auf Benzoësäure (WICHELHAUS, *B.* 1, 80; GEUTHER, MICHAELIS, *J.* 1870, 685). $3C_7H_6O_2 + 3PCl_3Br_2 = 3C_7H_5OCl + 3HBr + 2POCl_3 + POBr_3$. — Flüssig. Siedep.: 217—220°; spec. Gew. = 1,570 (CLAISEN). Liefert mit Bittermandelöl eine krystallisirte Verbindung. — $POCl_3$ wirkt nach der Gleichung ein: $3C_7H_5OBr + POCl_3 = 3C_7H_5OCl + POBr_3$ (G., M.).

Der von LIEBIG nnd WÖHLER (*A.* 3, 266) bei der Einwirkung von Brom auf Bittermandelöl erhaltene Körper ist wahrscheinlich eine Verbindung von Benzoylbromid mit Bittermandelöl.

Benzoyljodid C_7H_5OJ. *Bildung.* Durch Erwärmen von Chlorbenzoyl mit Jodkalium (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 266). — Blättrig-krystallinisch. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Benzoylnitrit $C_7H_5O.NO_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben m-Nitrobenzoëaldehyd, beim Uebergiefsen von 1 Vol. Bittermandelöl mit 20 Vol. Salpeterschwefelsäure (1 Vol. HNO_3, 2 Vol. H_2SO_4) (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 9, 1463). Bleibt beim Umkrystallisiren des Produktes aus Alkohol in der Mutterlauge. Durch Schütteln mit Natriumdisulfit, womit sich nur m-Nitrobenzoëaldehyd verbindet, trennt man es von Letzterem. — Gelbes Oel. Zersetzt sich selbst bei der Destillation im Vacuum. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt.

Benzoylcyanid $C_7H_5O.CN$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cyanquecksilber mit Chlorbenzoyl (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 267). — Erstarrt durch langsames Abkühlen zu grofsen, tafelförmigen Krystallen. Schmelzp.: 32—33° (HÜBNER, BUCHKA, *B.* 10, 480); Siedep.: 206—208° (KOLBE, *A.* 90, 63). Wird durch Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt. Zerfällt durch Alkalien in Blausäure (resp. Ameisensäure und Ammoniak) und Benzoësäure. Wird durch rauchende Salzsäure, in der Kälte, in Ammoniak und Benzoylameisensäure $C_7H_5O.CO_2H$ gespalten. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Bittermandelöl über (KOLBE, *A.* 98, 347). Liefert mit NH_3 Benzamid und mit Anilin Benzanilid. Zinkäthyl wirkt auf eine ätherische Benzoylcyanidlösung lebhaft ein und erzeugt Aethylphenylketon, $ZnCy_2$, Benzoësäure und wenig Benzcyanidin (FRANKLAND, LOUIS *Soc.* 37, 742). Beim Eintragen von Salpeter in eine stark gekühlte Lösung von Benzoylcyanid in Vitriolöl entstehen m-Nitrobenzoësäure und wenig Nitrobenzoylameisensäurenitril $C_6H_4(NO_2).CO.CN$ (THOMSON, *B.* 14, 1186).

Phenyldichloracetonitril $C_8H_5Cl_2N = C_6H_5.CCl_2.CN$. *Bildung.* Aus Cyanbenzoyl und PCl_5 (CLAISEN, *B.* 12, 626). — Flüssig. Siedep.: 223—224°. Zerfällt durch Kalilauge in HCl, HCN und Benzoësäure.

Benzcyanidin $C_{24}H_{19}NO_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Zinkäthyl in eine ätherische Lösung von Benzoylcyanid (FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* 37, 742). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° NH_4Cl und Benzoësäure.

Benzoylrhodanid $C_7H_5O.NCS$. *Bildung.* Durch längeres Stehen von Chlorbenzoyl mit Rhodanblei in der Kälte (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 300). Man zieht das Produkt mit Aether aus und destillirt den Rückstand im Vacuum. — Gelbe, stechend riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,197 bei 16°. In jedem Verhältniss mischbar mit CS_2, $CHCl_3$, Aether.

Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzamid und COS. Verbindet sich direkt mi Alkoholen, NH_3 und Basen.

Polymeres Bhnzoylrhodanid. Rhodanbenzoyl scheidet bei längerem Stehen ei gelbes Pulver ab, das bei 160° schmilzt. Es verbindet sich mit primären Alkoholbasen und zerfällt durch Wasser bei 200° in NH_3, CO_2, H_2S und Benzoësäure.

Benzoësäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_3 = (C_7H_5O)_2O$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Natriumbenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 73). Aus Natriumbenzoat und PCl_5 (WUNDER, *J.* 1854, 409); aus Natriumbenzoat und Chlorschwefel (HEINTZ, *J.* 1856, 464). Aus Chlorbenzoyl und Baryt bei 150° (GAL, *A.* 128, 127). Beim Erwärmen von Chlorbenzoyl mit entwässertem Kaliumoxalat (GERHARDT) oder mit sublimirter Oxalsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1882). $2C_7H_5OCl + K_2C_2O_4 = (C_7H_5O)_2O + 2KCl + CO + CO_2$. Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Essigsäureanhydrid auf 220° werden etwa 50% Benzoësäureanhydrid gebildet (ANSCHÜTZ). Beim Erwärmen von 1 Thl. Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit 3 Thln. Vitriolöl (4,6% Wasser enthaltend) auf 30° (JENSSEN, *B.* 12, 1495). — *Darstellung.* Man übergiefst Natriumbenzoat mit ($^1/_5$ Thl.) $POCl_3$, erhitzt die Masse nach beendeter Reaktion auf 150° und entfernt die Natronsalze durch Waschen mit schwacher Sodalösung. Das zurückbleibende Benzoëanhydrid wird destillirt (GERHARDT). — Man erwärmt 4 Thle. Benzoylchlorid mit 1 Thle. entwässerter Oxalsäure (ANSCHÜTZ).

Rhombische Prismen (BODEWIG, *J.* 1879, 676). Schmelzp.: 42° (G.); Siedep.: 360° (i. D.) (ANSCHÜTZ). Spec. Gew. = 1,231—1,247 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser; wird von kaltem Wasser sehr langsam angegriffen. Verbindet sich direkt mit 2 At. Brom, ohne HBr zu entwickeln; man bemerkt dabei den Geruch von Brombenzoyl, aber Brombenzoësäure wird nicht gleichzeitig gebildet (GAL, *A.* 125, 128). — Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome in Chlorbenzoyl und Benzoësäure. Mit Schwefelwasserstoff entsteht so Benzoylsulfid $(C_7H_5O)_2S_2$ (MOSLING, *A.* 118, 303). Liefert mit Oxamid bei 200° Benzamid; mit Harnstoff entstehen bei 140—150° Benzamid, Benzoylharnstoff und Cyanursäure (GEUTHER, SCHEITZ, MARSH, *Z.* 1868, 302).

Gemischte Anhydride. Die gemischten Benzoëanhydride entstehen wie jene der Fettreihe. Sie sind nicht unzersetzt flüchtig und zerfallen bei der Destillation in 2 einfache Anhydride.

Essigbenzoësäureanhydrid $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Natriumbenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 81). Aus Chlorbenzoyl und Natriumacetat (LOIR, *Bl.* 32, 168). — Schweres Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Zerfällt bei der Destillation in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid. — Zerfällt beim Einleiten von Salzsäuregas in Chloracetyl, Chlorbenzoyl, Essigsäure und Benzoësäure. — Beim Einleiten von Chlor werden hauptsächlich Chloracetyl und Chlorbenzoësäure gebildet. Erhitzt man dabei auf 140—150°, so treten daneben noch Chlorbenzoyl und Chloressigsäure auf (GREENE, *Bl.* 33, 426).

Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Silberacetat erhielt LIMPRICHT (*A.* 135, 90) eine Verbindung (in nicht völlig reinem Zustande) von der Formel des Essigbenzoësäureanhydrides, die aber beim Stehen krystallisirte und dann bei 70° schmelzende Nadeln bildete. L. hält diese Verbindung für verschieden von Essigbenzoësäureanhydrid (?). $C_6H_5.CCl_3 + 3AgC_2H_3O_2 = C_6H_5.CO.O.C_2H_3O + (C_2H_3O)_2O + 3AgCl$. Der Körper zerfällt beim Destilliren in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid.

Isovalerianbenzoësäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_3 = C_5H_9O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Kaliumisovalerianat (CHIOZZA, *A.* 84, 108). — Schweres Oel. Zerfällt beim Destilliren in Isovaleriansäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid.

Oenanthbenzoësäureanhydrid $C_{14}H_{18}O_3 = C_7H_{13}O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und $K.C_7H_{13}O_2$ (MALERBA, *A.* 91, 102). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,043.

Pelargonbenzoësäureanhydrid $C_{16}H_{22}O_3 = C_9H_{17}O_2.C_7H_5O$ (CHIOZZA, *A.* 85, 231). — Oel, schwerer als Wasser. Erstarrt einige Grade unter 0°.

Myrinstinbenzoësäureanhydrid $C_{21}H_{32}O_3 = C_{14}H_{27}O_2.C_7H_5O$. Blättchen. Schmelzp.: 36° (MALERBA).

Stearinbenzoësäureanhydrid $C_{25}H_{40}O_3 = C_{18}H_{35}O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und $K.C_{18}H_{35}O_2$ (MALERBA). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 70°.

Angelikabenzoësäureanhydrid $C_{12}H_{12}O_3 = C_5H_7O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und $K.C_5H_7O_2$ (CHIOZZA, *A.* 86, 260). — Oelig.

Benzoylhyperoxyd $C_{14}H_{10}O_4 = (C_7H_5O)_2O_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Baryumsuperoxyd mit Chlorbenzoyl (BRODIE, *J.* 1863, 316). Man zieht das Produkt mit Wasser aus, wäscht den Rückstand mit verdünnter Sodalösung und krystallisirt ihn aus CS_2 oder Aether um. — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 103,5°. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Aether und Benzol. Löslich in 39,5 Thln. CS_2 von 15°. Ze

ällt beim Kochen mit Kali in Sauerstoff und Kaliumbenzoat. Amylen, mit einer ätherischen Hyperoxydlösung auf 100° erhitzt, liefert ein schweres, nicht unzersetzt flüchtiges Oel $C_7H_5O_2.C_5H_9$ (SPERLICH, LIPPMANN, *J.* 1870, 686).

Benzamid $C_7H_5O.NH_2$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Ammoniak (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 268). Beim Kochen von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und Wasser (FEHLING, *A.* 28, 48; SCHWARZ, *A.* 75, 195). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Rhodanammonium (KEKULÉ, *B.* 6, 113). $C_6H_5.CO_2H + NH_4.SCN = C_6H_5.CO.NH_2 + COS + NH_3$. — *Darstellung.* Man reibt Chlorbenzoyl mit festem Ammoniumcarbonat zusammen, wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus siedendem Wasser oder Alkohol um (GERHARDT, *Grh.* 3, 268). — Man erhitzt gleiche Moleküle Benzoësäure und Rhodanammonium auf 150—170° und wäscht den Rückstand mit Ammoniak (KEKULÉ). — Monokline Tafeln (KLEIN, *A.* 166, 185). Schmelzp.: 128° (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). Spec. Gew. = 1,341 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Destillirt unter geringer Zersetzung (Bildung von Benzonitril). Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, besonders ammoniakhaltigem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5, P_2S_5, H_2SO_4 u. s. w.) geht Benzamid leicht in Benzonitril $C_6H_5.CN$ über; ebenso beim Erhitzen mit Chlorbenzoyl oder Benzoësäureanhydrid. Aethylnitrit erzeugt bei 120° Benzoësäureester (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 186). $C_7H_5O.NH_2 + C_2H_5.NO_2 = C_7H_5O_2.C_2H_5 + N_2 + H_2O$. Wird in ätherischer Lösung von Salzsäure und Natriumamalgam zu Benzylalkohol reducirt (GUARESCHI, *B.* 6, 1462). Zerfällt beim Kochen mit Phenol in Ammoniak und Phenylbenzoat (GUARESCHI, *A.* 171, 141). — Bildet mit Brom eine unbeständige Verbindung. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 120° entsteht m-Brombenzoësäure (FRIEDBURG, *A.* 158, 26; vrgl. REINECKE, *Z.* 1866, 367). PCl_5 bewirkt in der Hitze eine Spaltung in Benzonitril und Wasser. Lässt man die Einwirkung bei niederer Temperatur vor sich gehen, so entsteht ein intermediäres, krystallisirtes, phosphorhaltiges Produkt. Dasselbe ist äufserst unbeständig und stöfst an der Luft Salzsäure aus (WALLACH, *A.* 184, 19). — Mit CO_2Cl_2 entstehen bei 160—170° NH_4Cl, CO_2, Benzonitril, Kyaphenin und Dibenzoylharnstoff (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 35). $CSCl_2$ erzeugt Benzonitril, HCl, COS (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 167, 107). — Verhalten gegen HCl — s. Dibenzamid.

Salze des Benzamids. $C_7H_7NO.HCl = C_6H_5.C(NH_2)(OH)Cl$ (?). *Bildung.* Beim Lösen von Benzamid in erwärmter concentrirter Salzsäure (DESSAIGNES, *A.* 82, 234). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge gleicher Moleküle Benzonitril und Wasser (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1897) oder von Benzonitril, Essigsäure und Wasser (P., K., *B.* 11, 10). — Lange Prismen. Verliert an der Luft rasch alle Säure. — $(C_7H_6NO)_2Hg$. Blätter (aus Alkohol) (DESSAIGNES). Schmelzp.: 222—224° (OPPENHEIM, *B.* 6, 1392). CS_2 wirkt schon bei niederer Temperatur ein und erzeugt Benzamid, Benzonitril, HgS und COS.

Bromid $C_7H_5O.NH_2.Br_2$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer Lösung von Benzamid in Brom, in der Kälte (LAURENT, *Gm.* 6, 115). — Rubinrothe Krystalle. Zersetzt sich allmählich an der Luft und mit Wasser. NH_3 scheidet sofort Benzamid ab.

Phenyldibromacetamid $C_6H_5.CBr_2.NH_2$ s. Benzonitril.

Dimethylbenzamid $C_9H_{11}NO = (CH_3)_2.N(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Dimethylamin, bei Gegenwart von Aether (HALLMANN, *B.* 9, 846). — Krystalle. Schmelzp.: 41—42°; Siedep.: 255—257°. In Wasser leicht löslich. Flüssiges Chlorkohlenoxyd wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und bildet Dimethylbenzamidchlorid. $(CH_3)_2.N(CO.C_6H_5) + COCl_2 = (CH_3)_2N.(CCl_2.C_6H_5) + CO_2$. Dieses **Dimethylbenzamidchlorid** $(CH_3)_2.N.C_7H_5Cl_2$ bildet äufserst zerfliefsliche Krystalle, die bei 36° schmelzen. Es wird von kaltem Wasser glatt zersetzt in Salzsäure und Dimethylbenzamid.

Diäthylbenzamid $C_{11}H_{15}NO = (C_2H_5)_2N.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und Diäthylamin (HALLMANN). — Flüssig. Siedep.: 280—282° (cor.). Mit Wasser nicht mischbar. Löst sich in Salzsäure, wird aber daraus durch Wasser gefällt.

Aethylendibenzamid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4.(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Aethylendiamin (HOFMANN, *B.* 5, 246). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in siedendem.

Benzoylanilid $C_{13}H_{11}NO = (C_6H_5)NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und Anilin (GERHARDT, *A.* 60, 311). Bei der Destillation von Dibenzhydroxamsäure $N(C_7H_5O)_2(OH)$ (LOSSEN, *A.* 175, 310). — Blättchen. Schmelzp.: 158° (FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* 37, 745), 160—161° (WALLACH, HOFFMANN, *A.* 184, 80). Spec. Gew. = 1,306—1,321 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Giebt beim Nitriren die Benzoylderivate von p- und o-Nitranilin. PCl_5 wirkt bei gelindem Erwärmen auf Benzanilid ein und erzeugt erst das Amidchlorid $C_{13}H_{11}Cl_2N$ und dann das Imidchlorid $C_{13}H_{10}ClN$. Benzanilid geht beim Kochen mit Schwefel in die Anhydro-

base $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}>C.C_6H_5$ über. Mit Benzoylchlorid liefert **Benzanilid**, **Dibenzanilid**; Jodcyan erzeugt Benzjodanilid.

Benzanilid-Imidchlorid $C_{13}H_{10}ClN = C_6H_5.CCl.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzanilid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 79; vrgl. GERHARDT, *A.* 108, 217). I. $C_6H_5.CO.NH(C_6H_5) + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.NH(C_6H_5) + POCl_3$. — II. $C_6H_5.CCl_2.NH(C_6H_5) = C_6H_5.CCl:N(C_6H_5) + HCl$. — Benzanilidimidchlorid, von $POCl_3$ durch Erhitzen im Vacuum befreit, krystallisirt aus Ligroïn in grofsen Blättern. Schmelzp.: 39—40°. Siedet unzersetzt bei 310°. Zerfällt mit Wasser oder Alkohol in HCl und Benzanilid. Beim Zusammenbringen mit Phenol entsteht zunächst ein Imidoäther $C_6H_5.C(OC_6H_5):N.C_6H_5$, der aber durch Wasser sehr leicht zerfällt in Anilin, Phenylbenzoat, Phenol und s-Diphenylbenzamidin $C_6H_5.C(NH.C_6H_5):N.C_6H_5$ (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 510).

Benzanilid und Bernsteinsäurechlorid wirken aufeinander ein unter Bildung des salzsauren Salzes einer **Base** $C_{42}H_{36}N_4$. Die Base krystallisirt, schmilzt bei 217°. Ihre Salze lösen sich in Alkohol, aber nicht in Wasser (FRERICHS, *B.* 10, 1720).

Benzoëchloranilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_5O.NH.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Aus (p-?)Chloranilin und Chlorbenzoyl (ENGELHARDT, *J.* 1855, 541). — Sechsseitige Tafeln (aus Weingeist).

Benzoë-p-Bromanilid $C_{13}H_{10}BrNO = C_7H_5O.NHC_6H_4Br$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 At.) Brom in eine eisessigsaure Lösung von Benzanilid (MEINECKE, *B.* 8, 564). — Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 202°.

Benzoëdibromanilid $C_{13}H_9Br_2NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3Br_2$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Benzanilid. — Schmelzp.: 134° (HÜBNER, *B.* 10, 1710).

Benzoëjodanilid $C_{13}H_{10}JNO = C_7H_5O.NH.C_6H_4J$. 1. *Bildung.* Aus Jodanilin (Schmelzp.: 83°) und Chlorbenzoyl (HÜBNER, *B.* 10, 1717). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 180°.

2. Aus Benzanilid und Jodcyan (HÜBNER, *B.* 10, 1718). — Blättchen. Schmelzp.: 210°.

Benzoëdijodanilid $C_{13}H_9J_2NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3J_2$. *Bildung.* Aus Dijodanilin (Schmelzp.: 96°) und Benzoylchlorid (RUDOLPH, *B.* 11, 81). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°.

Benzoënitranilide $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_7H_5O.NH(C_6H_4.NO_2)$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben dem p- und m-Derivat und einem bei 144° schmelzenden Derivate des m-Nitranilins (MEARS, *B.* 9, 774; SCHWARTZ, *B.* 10, 1709), beim Nitriren von Benzanilid (STÖVER, *B.* 7, 463 und 1314). Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet sich zunächst das p-Derivat aus. Den Rest trennt man durch kaltes Chloroform, wobei nur p-Derivat ungelöst zurückbleibt. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Man erhält dann zunächst das m-Derivat (MEARS, *B.* 9, 774).

Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 94—95°. In Alkohol sehr leicht löslich. Zerfällt durch Kalilauge in Benzoësäure und o-Nitranilin. Liefert mit Sn und HCl die Anhydrobase $C_{13}H_{10}N_2$.

2. m-Derivat. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzanilid (MEARS, *B.* 9, 774). Aus m-Nitranilin und Chlorbenzoyl (BELL, *B.* 7, 498). — Blätter (aus Isoamylalkohol). Schmelzp.: 155,5° (HÜBNER, *B.* 10, 1716). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt bei weiterem Nitriren drei Trinitroderivate $C_{13}H_8(NO_2)_3NO$, mit den Schmelzp.: 178°, 202°, 212° (SCHWARZ, *B.* 10, 1708).

3. p-Derivat. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzanilid (s. das o-Derivat). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 199° (STÖVER). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Chloroform.

Benzoëbromnitranilid $C_{13}H_9BrN_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_6H_3Br(NO_2)$. 1. Benzoë-o-Brom-p-Nitranilid. *Bildung.* Beim Bromiren von Benzoë-p-Nitranilid (JOHNSON, *B.* 10, 1709). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 160°. Giebt mit Kali o-Brom-p-Nitranilin (Schmelzp.: 104,5°).

2. Benzoë-p-Brom-o-Nitranilid. *Bildung.* Beim Bromiren von Benzoë-o-Nitranilid (JOHNSON, *B.* 10, 1710). Entsteht, neben dem Dinitroderivat, aus Benzoë-p-Bromanilid und rauchender Salpetersäure (MEINECKE, *B.* 8, 564). Man trennt beide Verbindungen durch Chloroform, worin das Dinitroderivat weniger löslich ist. — Kleine, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 137—138°. Giebt mit Kali p-Brom-o-Nitranilin (Schmelzp.: 112°) und beim Behandeln mit Sn und HCl die Anhydrobase $C_{13}H_9BrN_2$.

Benzoë-p-Bromdinitranilid $C_{13}H_8BrN_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_6H_2Br(NO_2)_2$. 1. Beim Nitriren von Benzoë-p-Brom-o-Nitranilid; beim Eintragen von Benzoëdibromanilid in rauchende Salpetersäure (JOHNSON, *B.* 10, 1710). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 221°.

2. Beim Nitriren von Benzoë-p-Bromanilid (s. Benzoë-p-Brom-o-Nitranilid). (MEINECKE). — Schmelzp.: 195—196°.

Benzoëdibromnitranilid $C_{13}H_8Br_2N_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_6H_2Br_2(NO_2)$. *Bildung.* m Bromiren von Benzoë-o-Nitranilid (JOHNSON, *B.* 10, 1710). — Kleine, gelbe Nadeln. umelzp.: 194—195°.

Benzoëmethylanilid $C_{14}H_{13}NO = C_7H_5O.N(CH_3)C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methyllin und Chlorbenzoyl (HEPP, *B.* 10, 329). — Erstarrt bei längerem Stehen über Schwefelre zu monoklinen Krystallen. Schmelzp.: 59°.

Benzoëäthylendianilid $C_{28}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4(NC_6H_5.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus thylendianilid und Benzoylchlorid (GRÉTILLAT, *J.* 1873, 698). — Verbindet sich nicht it Säuren.

Benzoëdiphenylamid $C_{19}H_{15}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylnin und Chlorbenzoyl (HOFMANN, *A.* 132, 166). Beim Erhitzen von Benzenylisodiphenylnin mit schwacher Salzsäure auf 180° (BERNTHSEN, *A.* 192, 13). $C_6H_5.C(NH)(C_6H_5)_2 + {}_2O = C_7H_5O.N(C_6H_5)_2 + NH_3$. — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176,5 s 177°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser.

Benzoënitrodiphenylamid $C_{19}H_{14}N_2O_3 = C_7H_5O.N(C_6H_5)C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* us Benzoëdiphenylamid und conc. Salpetersäure, in der Kälte (HOFMANN, *A.* 132, 166). - Hellgelbe Krystalle. Zerfällt durch alkoholisches Natron in Benzoësäure und Nitroiphenylamin.

Benzoëdinitrodiphenylamid $C_{19}H_{13}N_3O_5 = C_7H_5O.N(C_6H_4.NO_2)_2$. *Bildung.* Aus enzoëdiphenylamid und höchst conc. Salpetersäure (HOFMANN). — Gelbe Krystalle. Zerillt durch alkoholisches Kali in Benzoësäure und Dinitrodiphenylamin.

Benzoyltoluide $C_{14}H_{13}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_4.CH_3$. 1. o-Toluid. *Bildung.* Aus -Toluidin und Chlorbenzoyl (BRÜCKNER, *A.* 205, 130). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 142—143°. Etwas löslich in heißem Wasser, gar nicht in kaltem. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoylamidobenzoësäure oxydirt.

2. p-Toluid. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Chlorbenzoyl (JAILLARD, *Z.* 1865, 440). - Lange Nadeln. Schmelzp.: 155° (KELBE, *B.* 8, 875). Siedep.: 232° (J.). Leicht löslich ı Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation Benzoylamidobenzoësäure.

Benzoëtrichlortoluid $C_{14}H_{10}Cl_3NO = C_7H_5O.NH(C_6HCl_3.CH_3)$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Trichlor-m-Toluidin (Schmelzp.: 91°) (SCHULTZ, *A.* 187, 279). — Nadeln. Schmelzp.: 213°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Benzoënitrotoluide $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_7H_5O.NH[C_6H_3(NO_2).CH_3]$. 1. o-Nitro-o-Toluid. *Bildung.* Aus (v-)o-Nitrotoluidin (Schmelzp.: 94,5°) und Chlorbenzoyl (CUNERTH, *A.* 172, 224). — Gelbliche, kurze Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol.

2. o-Nitro-p-Toluid. *Bildung.* Aus o-Nitro-p-Toluidin und Chlorbenzoyl (BELL, *B.* 7, 1504). — Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 172° (B.); 168° (CUNERTH, *A.* 172, 228). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem.

3. m-Nitro-p-Toluid. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dinitroderivat, beim Nitriren von Benzoë-p-Toluid (KELBE, *B.* 8, 875). Beim Krystallisiren des Produktes aus alkoholischem Alkali bleibt die Dinitroverbindung gelöst. — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 143°. Liefert mit HCl bei 200° m-Nitro-p-Toluidin.

Benzoëdinitrotoluid $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. 1. m-Dinitro-p-Toluid ($CH_3 : NH : NO_2 : NO_2 = 1:4:3:5$). *Bildung.* S. Benzoë-m-Nitro-p-Toluid (KELBE). — Nadeln. Schmelzp.: 186°. In Alkohol und Eisessig leicht löslich. Giebt mit alkoholischem Kali Dinitro-p-Toluidin (Schmelzp.: 168°).

2. Durch Eintragen von Benzoë-o-Nitro-p-Toluid in kalte, rauchende Salpetersäure (CUNERTH, *A.* 172, 229). — Flache, rhombische Säulen. Schmelzp.: 203°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Benzoylphenyltoluid $C_{20}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus Phenyltoluidin und Chlorbenzoyl (HOFMANN, *A.* 132, 293). — Krystalle. Geht beim Uebergießen mit gewöhnlicher, starker Salpetersäure in das **Dinitroderivat** $C_7H_5O.N(C_6H_4.NO_2)(C_7H_6.NO_2)$ über, das aus Alkohol in kleinen, gelbrothen Nadeln krystallisirt. Durch alkoholisches Natron wird dasselbe in Benzoësäure und Dinitrophenyltoluidin gespalten.

Benzoylditoluid $C_{21}H_{19}NO = (C_7H_5O)N.(CH_3.C_6H_4)_2$. *Bildung.* Aus Ditolylamin und $C_7H_5O.Cl$ (GERBER, *B.* 6, 446). — Schmelzp.: 125°.

Benzoylbenzylanilid $C_{20}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzylanilin und Chlorbenzoyl (FLEISCHER, *A.* 138, 229). — Sechsseitige, monokline Säulen. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Benzoyl-m-Xylid $C_{15}H_{15}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. 1. α-Benzoylxylid. *Bildung.* Aus (α-)m-Xylidin und Chlorbenzoyl (HÜBNER, *B.* 10, 1710). — Nadeln. Schmelzp.: 192°. Beim Kochen mit starker Salpetersäure entsteht daraus das **Nitro-**

derivat $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_7H_5O)$, das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt, bei 184,5° schmilzt und von Zinn und Eisessig in Benzenylxylenamidin $C_7H_5.N_2H(C_8H_...)$ übergeführt wird.

β-Benzoylxylid. *Bildung.* Aus käuflichem Xylidin und Chlorbenzoyl (HÜBNER, *B.* 10, 1711). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Giebt beim Nitriren Benzoylnitroxylid $(CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH(C_7H_5O)$, das in Nadeln krystallisirt, bei 178° schmilzt und durch Reduktion in ein Amidin $C_{15}H_{14}N_2$ übergeht.

Benzoylmesidid $C_{16}H_{17}NO = C_7H_5O.NH[C_6H_2(CH_3)_3]$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 204° (SCHACK, *B.* 10, 1711). — Liefert beim Nitriren, neben einem bei 300° schmelzenden **Trinitroderivat**, das **Mononitroderivat** $C_7H_5O.NH[C_6H(NO_2).(CH_3)_3]$. Dieses bildet farblose Krystalle; Schmelzp.: 168,5°. Zerfällt beim Spalten in Benzoësäure und Nitromesidin.

Benzoylnitrocumidid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_6H_3(NO_2).C_3H_7$. *Bildung.* Aus Nitrocumidin (aus Dinitrocumol) und Benzoylchlorid (CAHOURS, *J.* 1847/48, 663). — Nadeln (aus Alkohol).

Benzoylphenylhydrazin $C_{13}H_{12}N_2O = C_7H_5O.N_2H_2(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Chlorbenzoyl in (2 Mol.) Phenylhydrazin, gelöst in der fünffachen Menge Aether. Das Gemisch muss gekühlt werden, da sonst Bildung von Dibenzoylphenylhydrazin eintritt (FISCHER, *A.* 190, 125). — Feine Prismen. Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in heißem Wasser und Aether, ziemlich leicht in heißem Alkohol und $CHCl_3$. Löst sich leicht in verdünnter, warmer Kalilauge und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in Phenylhydrazin und Benzoësäure. Versetzt man eine Lösung in Chloroform mit gelbem Quecksilberoxyd, so fällt sofort Quecksilber nieder, und aus der Lösung scheidet sich aus:

Benzoyldiazobenzol $C_{13}H_{10}N_2O = C_7H_5O.N_2.C_6H_5$. Dunkelrothes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Wird durch FEHLING'sche Lösung und andere Oxydationsmittel nicht verändert. Wird in alkoholischer Lösung von Zinkstaub glatt in Benzoylphenylhydrazin übergeführt.

Dibenzoylphenylhydrazin $C_{20}H_{16}N_2O_2 = (C_7H_5O)_2.N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzoylphenylhydrazin und Chlorbenzoyl (FISCHER, *A.* 190, 128). — *Darstellung.* Man erhitzt 50 Thle. (bei 100° getrocknetes) phenylhydrazinsulfonsaures Kalium mit 60 Thln. Chlorbenzoyl und 80—90 Thle. Chloroform, so lange noch HCl entweicht. Dann wird das Chloroform abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Sodalösung ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. $C_6H_5.N_2H_2(SO_3K) + H_2O + 2C_7H_5O.Cl = C_6H_5.N_2H(C_7H_5O)_2 + KHSO_4 + 2HCl$. — Feine Prismen. Schmelzp.: 177—178°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Reducirt, in alkoholischer Lösung, eine ammoniakalische Silberlösung. Wird von rauchender Salzsäure bei 100° glatt in Benzoësäure und Phenylhydrazin gespalten. Zerfällt bei der Destillation in Benzoësäure, Bittermandelöl, Benzanilid u. s. w.

Benzoyldiphenylhydrazin $C_{19}H_{16}N_2O = (C_6H_5)_2.N_2H(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Chlorbenzoyl und (2 Mol.) Diphenylhydrazin, gelöst in (10 Thln.) Aether (FISCHER, *A.* 190, 178). — Feine Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 192°. Ziemlich leicht löslich in heißem Aceton, schwerer in Alkohol und Aether. Wird durch conc. Säuren langsam in Benzoësäure und Diphenylhydrazin gespalten.

Dibenzoyltolylhydrazin $C_{21}H_{18}N_2O_2 = (C_7H_5O)_2N_2H(C_6H_4.CH_3.)$. Schmelzp.: 188° (FISCHER, *B.* 8, 592).

Benzoylditolylhydrazin $C_{21}H_{20}N_2O = (C_7H_7)_2N_2H(C_7H_5O)$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Benzollösung von p-Ditolylhydrazin mit Chlorbenzoyl (LEHNE, *B.* 13, 1547). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 186,5°.

Benzoylderivate von Amidophenolen. **Benzoyl-Amidophenol** $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. 1. Benzoyl-o-Amidophenol. *Bildung.* Aus salzsaurem o-Amidophenol und Chlorbenzoyl bei 150° (MORSE, *B.* 7, 1319). — Röthliche Krystalle. Schmelzp.: 103°. Wird von rauchender Salpetersäure in ein bei 175° schmelzendes Dinitroderivat übergeführt.

Methyläther $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Darstellung.* Aus o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ und Benzoylchlorid (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 244). — Krümliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 59,8°. Die geschmolzene Masse erstarrt nur schwierig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzenylamidophenol $C_{13}H_9NO = C_6H_5.C\langle{O \atop N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Aus freiem o-Amidophenol und Chlorbenzoyl (LADENBURG, *B.* 9, 1526). Derselbe Körper wird bei der Destillation von Phtalsäureanhydrid mit o-Amidophenol gebildet. $C_6H_4(CO)_2O + NH_2.C_6H_4.OH = C_{13}H_9NO + CO_2 + H_2O$ (LADENBURG). — Farblose Blätter (aus schwachem Alkohol

Schmelzp.: 103°. Siedep.: 314—317°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in verd. Schwefelsäure. Schwache Base; beim Verdunsten der salzsauren Lösung hinterbleibt freies Benzenylamidophenol. Zerfällt mit Salzsäure bei 130° in Benzoësäure und o-Amidophenol. — $(C_{13}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Wird durch Wasser zersetzt.

2. Benzoyl-p-Amidophenol. **Methyläther** (Benzoylanisidin) $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2 und Benzoësäure, bei der Destillation von Anisbenzhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 175, 299). $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(OH) = CO_2 + CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°. Zerfällt mit conc. HCl bei 180° in p-Amidophenol und $CH_3.Cl$.

Benzoëester $C_{20}H_{15}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus p-Amidophenol und Chlorbenzoyl (LADENBURG, *B.* 9, 1529). — Schwer löslich. Schmelzp.: 231°.

Benzoylnitroanisidin $C_{14}H_{12}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Nitroanisidin und Chlorbenzoyl (CAHOURS, *A.* 74, 305). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich reichlich in kochendem Alkohol.

Benzoyl-p-Nitro-o-Amidophenol $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus o-Amido-p-Nitrophenol und Chlorbenzoyl (STUCKENBERG, *A.* 205, 73). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Anilin). Schmilzt über 200° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Anilin.

Benzoyldinitro-o-Amidophenol $C_{13}H_9N_3O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzoyl-o-Amido-p-Nitrophenol, in mit gleichviel Eisessig versetzte, rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). — Grüngelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 218—219°. Schwer löslich in Eisessig und noch viel schwerer in Alkohol. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 130° in Benzoësäure und Amidodinitrophenol (Schmelzp.: 168—170°).

Dibenzoyl-α-Diamidophenol $C_{20}H_{16}N_2O_3 = OH.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tribenzoylderivat, beim Kochen von salzsaurem α-Diamidophenol mit Chlorbenzoyl. Siedender Alkohol entzieht dem Produkte nur das Dibenzoylderivat (STUCKENBERG, *A.* 205, 68). — Blättchen. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in Anilin, Chloroform, Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether.

Dibenzoylnitro-α-Diamidophenol $C_{20}H_{15}N_3O_5 = OH.C_6H_2(NO_2).(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Dibenzoyl-α-Diamidophenol in kalte, rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). — Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in warmem Eisessig. Schmelzp.: 167—170°. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 105° in Benzoësäure und braune, amorphe Produkte.

Tribenzoyl-α-Diamidophenol $C_{27}H_{20}N_2O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$ oder $OH.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *Bildung.* Siehe Dibenzoyl-α-Diamidophenol. — Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 231—233°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Sehr leicht löslich in Anilin.

Dibenzoyl-β-Diamidophenol $C_{20}H_{16}N_2O_3 = OH.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tri- und Tetrabenzoylderivat, beim Erhitzen von salzsaurem β-Diamidophenol mit Chlorbenzoyl. Man wäscht das Produkt mit warmer Sodalösung und entzieht demselben dadurch das Tri- und Tetrabenzoylderivat (STUCKENBERG, *A.* 205, 82). — Grünliche Säulen. Schmelzp.: 209—213°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol.

Dibenzoylnitro-β-Diamidophenol $C_{20}H_{15}N_3O_5 = OH.C_6H_2(NO_2).(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Dibenzoyl-β-Diamidophenol in rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). — Lange, bräunliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 201—202°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Tribenzoyl-β-Diamidophenol $C_{27}H_{20}N_2O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$ oder $OH.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *Bildung.* S. Dibenzoyl-β-Diamidophenol. — Setzt sich aus der zum Waschen benutzten Sodalösung ab. Durch Chloroform wird es vom Tetrabenzoylderivat befreit (STUCKENBERG). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Unlöslich in Chloroform.

Tetrabenzoyl-β-Diamidophenol $C_{34}H_{24}N_2O_5 = OH.C_6H_3[N(C_7H_5O)_2]_2$ oder $C_7H_5O_2.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *Bildung.* S. Tribenzoyl-β-Diamidophenol. — Dünne Täfelchen. Schmelzp.: 182°. In Benzol und Aether leichter löslich als das Tribenzoylderivat. Zerfließt in Chloroform. Löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Aether.

Säurederivate des Benzamids.

1. Benzoylirte Sulfonsäureamide. Die Amide der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_3H$ geben mit Benzoylchlorid Monobenzoylderivate, die sich wie einbasische Säuren verhalten.

Sie reagiren sauer, verbinden sich mit Basen und bilden mit PCl_5 Chloride, durch Austausch von HO gegen Cl. Diese Chloride zerfallen mit Wasser wieder in HCl und Benzoësulfamide und liefern mit HN_3 oder primären Basen Amidine.

Benzoylbenzolsulfamid $C_{13}H_{11}NSO_3 = C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzolsulfamid mit Benzoylchlorid auf 140—145° (CHIOZZA, GERHARDT, *J.* 1856, 503). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 147° (WALLACH, GOSSMANN, *B.* 11, 754). Leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig in Aether und noch weniger in Wasser. Reagirt sauer; löst sich in NH_3 und in kohlensauren Alkalien unter Entwickelung von CO_2. Zerfällt oberhalb 150° wesentlich in Benzonitril (resp. Kyaphenin) und Benzolsulfonsäure. $C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_5O) = C_6H_5.CN + C_6H_5.SO_3H$ (W., G.).

Aus der zum Syrup verdunsteten Lösung des Benzoylbenzolsulfamids in **Ammoniak** scheidet sich zuletzt ein Salz aus: $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O).H_2(ONH_4) + C_6H_5SO_2.N(C_7H_5O)H_2O$. Dasselbe schmilzt bei 82° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Säuren fällen aus seiner Lösung ein Oel, das allmählich in Benzoylbenzolsulfamid übergeht (G., CH.). — $C_6H_5SO_2.N.(C_7H_5O)Na$ (GERHARDT, *A.* 108, 216). — $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$. *Darstellung.* Die Lösung des Amids in siedendem, ammoniakhaltigem Wasser wird mit $AgNO_3$ versetzt (GERHARDT, CHIOZZA). — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Aus der Lösung des Salzes in conc. Ammoniak krystallisirt: $C_6H_5.SO_2.N_2(C_7H_5O)AgH_3$. Diese Verbindung löst sich leicht in siedendem Wasser, verliert aber beim Kochen damit das Ammoniak. Salpetersäure scheidet daraus Benzoylbenzolsulfamid aus.

Chlorid $C_{13}H_{10}ClNSO_2 = C_6H_5.SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylbenzolsulfamid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 140; GERHARDT, *A.* 108, 214). $C_6H_5SO_2.NH(C_7H_5O) + PCl_5 = C_6H_5.SO_2.NCCl.C_6H_5 + HCl + POCl_3$. Durch Ligroïn entfernt man das Phosphoroxychlorid und krystallisirt den Rückstand aus Aether um (WALLACH, GOSSMANN, *B.* 11, 754). — Trikline Tafeln. Schmelzp.: 79—80° (W., G.). Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Benzoylbenzolsulfamid. Bei der Destillation werden Benzonitril, Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2.Cl$, HCl und SO_2 gebildet. Mit Basen (Anilin, Toluidin ...) werden Amidine erhalten.

Succinylbenzoylbenzolsulfamid $C_{30}H_{24}N_2S_2O_8 = (C_6H_5.SO_2.N.C_7H_5O)_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Durch schwaches Erwärmen des Silbersalzes $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$ mit Succinylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 146°.

Dibenzoylbenzolsulfamid $C_{20}H_{15}NSO_4 = C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$ und Chlorbenzoyl (GERHARDT, CHIOZZA). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 105°. Wenig löslich in Aether.

Benzoyltoluolsulfamide $C_{14}H_{13}NSO_3 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_7H_5O)$. 1. **o-Derivat.** *Bildung.* Aus o-Toluolsulfamid und Chlorbenzoyl (WOLKOW, *Z.* 1870, 579). — Kleine Tafeln oder flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110—112°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O)K + {}^1/_2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Flache Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

2. **p-Derivat.** *Bildung.* Aus p-Toluolsulfonsäureamid und Chlorbenzoyl (WOLKOW, *Z.* 1870, 578). p-Toluolsulfochlorid und Benzamid wirken nach der Gleichung: $CH_3.C_6H_4.SO_2Cl + NH_2(C_7H_5O) = CH_3.C_6H_4(SO_3H) + C_6H_5.CN + HCl$ (WOLKOW, *Z.* 1871, 421). — Vierseitige, flache Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—150°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem, sehr schwer in Aether und in kochendem Wasser. Reagirt sauer, zerlegt kohlensaure Salze. Einbasische Säure. — $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O).K$. Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak. Aus dieser Lösung krystallisiren beim Verdunsten an der Luft Nadeln des Salzes $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O).Ag.NH_3$.

Chlorid $C_{14}H_{12}ClNSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Amid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 140). — Sechsseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 100°.

Benzoylnitrotoluolsulfamid $C_{14}H_{12}N_2SO_5 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.N(C_7H_5O)H$. *Bildung.* Aus Nitrotoluolsulfonsäureamid und Chlorbenzoyl bei 145—150° (WOLKOW, *Z.* 1871, 422). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in siedendem Weingeist, weniger in kaltem, sehr wenig in Aether oder kochendem Wasser. Zerlegt kohlensaure Salze. — $(C_7H_6.NO_2.SO_2)N(C_7H_5O)K$. Nadeln (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Chlorid $C_{14}H_{11}ClN_2SO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Amid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 141). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 125°.

Benzoylcymolsulfamid $C_{17}H_{19}NSO_3 = (CH_3.C_3H_7.C_6H_3)SO_2.NH(C_7H_5O)$. Schmelzp.

...rhombische Krystalle (aus Benzol, Chloroform). Schmelzp.: 144° (B., S.); 148° (F., L.).
Thle. von Wasser 15° lösen 12 Thle. (B., L.). Schwer löslich in siedendem Wasser, in Alkohol, $CHCl_3$, Aether, Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge zunächst **...zamid** und Benzoësäure. Einbasische Säure (B., S.). — $Na.N(C_7H_5O)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Löslich in Aether. Die wässrige Lösung giebt mit $Ag.NO_3$ einen Niederschlag: ...$H_5O)_2$.

...ydrat des Dibenzamids (?) $(C_7H_5O)_2NH + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ...nid im Salzsäuregase auf 130° (SCHÄFER, *A.* 169, 111). Aus der Lösung des Produktes in ...ı Wasser krystallisirt erst Benzoësäure, dann Benzamid, zuletzt Dibenzamidhydrat. — ... Schmelzp.: 99°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. ...t beim Erhitzen kein Wasser, sondern entwickelt Benzoësäure. Zerfällt mit ...sauren Alkalien in Benzoësäure und Ammoniak. Dieses vermeintliche Dibenzamid- ist augenscheinlich Ammoniakdibenzoat $(C_7H_5O)_2NH + 2H_2O = NH_4.C_7H_5O_2$. ...$_2$.

...ibenzoylanilid $C_{20}H_{15}NO_2 = (C_7H_5O)_2N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzanilid und ...enzoyl bei 160—180° (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 501). Beim Erhitzen von ...lsenföl mit (2 Mol.) Benzoësäure auf 130—150°. $C_6H_5.N.CS + 2C_7H_6O_2 =$ ...$(C_7H_5O)_2 + CO_2 + H_2S$ (LOSANITSCH, *B.* 6, 176). Bei 24stündigem Erhitzen ...-Tribenzhydroxylamin, im Rohr, auf 180°. $N(C_7H_5O)_3O = (C_7H_5O)_2N.C_6H_5 + CO_2$ ...ER, *A.* 178, 235). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 155° (L.), 161° (ST.). Ziemlich löslich in absolutem Alkohol und Aether, wenig in siedendem Alkohol.

...enzoylharnstoff $C_8H_8N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Harnstoff und ...enzoyl bei 150—155° (ZININ, *A.* 92, 404). Aus Harnstoff und Benzoësäureanhydrid ...0—150° (GEUTHER, SCHEITZ, MARSH, *Z.* 1868, 305). — Lange, dünne, vierseitige ... (aus Alkohol). Schmelzp.: gegen 200°. Löslich in 100 Thln. kaltem und in ...ln. kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Kalilauge. Zerfällt ...rsichtigem Erhitzen in Benzamid und Cyanursäure.

...ethylbenzoylharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O_2$. 1. Symmetrischer $NH(C_2H_5).CO.NH(C_7H_5O)$. ...*ng.* Aus Aethylbenzoylthioharnstoff $NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_5O)$ und gelbem Queck- ...xyd (MIQUEL, *A.ch.* [5] 11, 318). Aus Aethylharnstoff und Chlorbenzoyl (LEUCKART, ...[2] 21, 33). — Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 192° (M.). — Nach LEUCKART ...llisirt der Körper (aus Wasser) in Nadeln; Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heißem ...r, Alkohol und Aether; fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit ...uge in CO_2, NH_3, Aethylamin und Benzoësäure. Liefert beim Erhitzen Cyanur- und Benzonitril (?).

mit schwachem Ammoniak (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 313). — Kleine prismatische Krystalle (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 169—170° (P.), 171° (M.). Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt sehr bitter. Zerfällt mit Wasser, bei 140—150°, in Benzoësäure, NH_3, CO_2, H_2S. Wird durch PbO oder HgO entschwefelt (M.). Beim Behandeln mit Bleioxyd und Anilin oder Ammoniak entsteht kein Guanidinderivat (PIKE, *B.* 6, 1107).

Aethylbenzoylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2SO = (C_2H_5)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Rhodanbenzoyl und Aethylamin (MIQUEL). — Feine Prismen. Schmelzp.: 134°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Aethylamin und Benzamid. Geht beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in Aethylbenzoylharnstoff über.

Phenylbenzoylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_2SO = (C_6H_5)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Rhodanbenzoyl und Anilin; entsteht auch beim Erhitzen des polymeren Rhodanbenzoyls mit überschüssigem Anilin auf 100° (MIQUEL). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Unlöslich in Wasser. Löslich in 25 Thln. kochendem, absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Nitrophenylbenzoylthioharnstoff $C_{14}H_{11}N_3SO_3 = C_6H_4(NO_2).HN.CS.NH(C_7H_5O)$(?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbenzoylthioharnstoff mit überschüssiger, starker Salpetersäure (MIQUEL). — Mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Völlig unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löslich in 200 Thln. siedender Essigsäure.

Benzylbenzoylthioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2SO = (C_6H_5.CH_2)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Rhodanbenzoyl und Benzylamin (MIQUEL). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 143°.

p-Tolylbenzoylthioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2SO = (CH_3.C_6H_4)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Rhodanbenzoyl und p-Toluidin (MIQUEL). — Lange Prismen. Schmelzp.: 165°.

Diphenyldibenzoylguanidin $C_{27}H_{21}N_3O_2 = C(C_6H_5)_2(C_7H_5O)_2HN_3$. *Bildung.* Aus Diphenylguanidin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (CREATH, *B.* 8, 384). — Monokline Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 102°.

Triphenyldibenzoylguanidin $C_{33}H_{25}N_3O_2 = C(C_6H_5)_3(C_7H_5O)_2N_3$. *Bildung.* Aus Triphenylguanidin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (CREATH). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°.

Benzoylcyanamid $C_8H_6N_2O = CN.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Chlorbenzoyl wirkt nicht auf Cyanamid ein, wohl aber auf Natriumcyanamid. Wendet man das trockne Natriumsalz an, so entstehen Benzoylammelin, Benzonitril, CO_2 und NaCl. Uebergiesst man das Natriumsalz mit Aether, so erhält man Benzoylcyanamid. $CN.NHNa + C_7H_5OCl = CN.NH(C_7H_5O) + NaCl$ (GERLICH, *J. pr.* [2] 13, 272). — Sehr unbeständig. Zersetzt sich schon bei seiner Bildung zum Theil in CO_2, Cyanamid und Benzonitril. Polymerisirt sich bei längerer Digestion der ätherischen Lösung theilweise zu Tribenzoylmelamin. Die ätherische Lösung giebt mit Natriumalkoholat einen Niederschlag $CN.N(C_7H_5O)Na$, welcher bei der Destillation in Benzonitril und Natriumcyanat zerfällt. $CN.N(C_7H_5O)Na = C_6H_5.CN + NaCNO$.

Dibenzoyldicyandiamid $(C_8H_6N_2O)_2 = [CN.NH(C_7H_5O)]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribenzoylmelamin, im Wasserstoffstrome (GERLICH). — Krystallisirt sehr leicht. Schmelzp.: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Aether, schwer in Wasser. Sublimirt. Giebt, in ätherischer Lösung, mit Natriumalkoholat keinen Niederschlag.

Tribenzoylmelamin $(C_8H_6N_2O)_3 = [CN.NH(C_7H_5O)]_3$. *Bildung.* Bei längerem Digeriren einer ätherischen Lösung von Benzoylcyanamid (GERLICH). — Gelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 275°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, HCN, Benzonitril, Dibenzoyldicyandiamid und Pseudotriphenylmelamin $(CN.NH.C_6H_5)_x$ (S. 918).

Benzoylammelin $C_{10}H_9N_5O_2 = C_3H_4(C_7H_5O)N_5O$. *Bildung.* Beim Uebergiessen von trocknem Natriumcyanamid mit Chlorbenzoyl (GERLICH). $4CN.NHNa + 4C_7H_5OCl = C_3H_4(C_7H_5O)N_5O + 3C_6H_5.CN + 4NaCl + CO_2$. Das Produkt wird zunächst mit Aether behandelt, der das Benzonitril aufnimmt, und dann mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether gefällt. — Braunes Harz. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure und Alkalien. Zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome in Benzonitril, CO_2 und Cyanamid. $C_3H_4(C_7H_5O)N_5O = C_6H_5.CN + CO_2 + 2CN.NH_2$.

Verbindungen von Benzamid mit Aldehyden.

Methylendibenzamid $C_{15}H_{14}N_2O_2 = CH_2(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Man verdünnt (2 Mol.) Benzonitril mit dem gleichen Volumen Chloroform, giebt conc. H_2SO_4 hinzu und dann,

ge Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204° (H., S.); 210° (SCHWARZ). Sublimirt zt. Löslichkeit und Verhalten gegen alkoholisches Kali wie bei dem Methylal- Zerfällt mit conc. Salzsäure, in der Kälte, in Aldehyd und Benzamid.

:hlor- und Tetrachlorderivat (?) s. Hippursäure.

:chloräthylidendibenzamid $C_{16}H_{13}Cl_3N_2O_2 = CCl_3.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* ischen von (1 Mol.) Chloral mit (2 Mol.) Benzonitril und conc. H_2SO_4 und Fällen sser (HEPP, SPIESS). — Nadeln. Schmelzp.: 257°. Sehr schwer löslich in Aether, ı kochendem Alkohol.

loralbenzamid $C_9H_8Cl_3NO_2 = C_2HCl_3O.NH_2(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Auflösen uzamid in Chloral (JACOBSEN, *A.* 157, 245). Beim Einleiten von Salzsäuregas Mischung gleicher Moleküle Benzonitril und Chloralhydrat (PINNER, KLEIN, *B.* — Rhombische oder sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151° ıCH, *B.* 5, 255). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. in alkoholischer Lösung, mit KCN Blausäure und eine aus Aether oder ver- n Alkohol in kleinen Krystallen anschiefsende, bei 131° schmelzende Verbindung $:l_4N_4O$ (R. SCHIFF, SPECIALE, *J.* 1879, 552).

.tyrchloralbenzamid $C_{11}H_{12}Cl_3NO_2 = C_4H_5Cl_3O.NH_2(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim zen von Butyrchloral mit Benzamid (PINNER, *A.* 179, 40; R. SCHIFF, TASSINARI, 1785). — Krystalle. Schmelzp.: 150° (P.); 132—133° (S., T.). Fast unlöslich in Löslich in Alkohol und Aether.

nanthylidendibenzamid $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_7H_{14}(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim ı von Oenanthol $C_7H_{14}O$ mit Benzamid (MEDICUS, *A.* 157, 44). — Flockig- inische Masse. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Wasser, Salzsäure und Kalilauge, löslich in siedendem Aether, leicht in siedendem Alkohol. Wird von kochender ge nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure leicht in Oenanthol nzamid.

nanthylidendibenzanilid (?) $C_{33}H_{34}N_2O_2 = C_7H_{14}(N.C_6H_5.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus ıol und Benzanilid (SCHIFF, *A.* 148, 336). — Zerfällt bei der Destillation (mit ıol) in Benzoësäureanhydrid und Diönanthylidendiphenamin $N_2(C_7H_{14})_2(C_6H_5)_2$.

nzoylderivate des Hydroxylamins (LOSSEN, *A.* 161, 347). 1. **Benzhydro- ıre** $C_7H_7NO_2 = N(C_7H_5O)(OH)H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzhydroxam- bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Hydroxylamin. $NH_3O.HCl + C_7H_5O.Cl$ $O_2 = N(C_7H_5O)H_2O + 2NaCl + CO_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. s Hydroxylamin in 8—10 Thln. Wasser, giebt (die theoretische Menge) Soda hinzu ıd, um alles Chlor zu binden) und giefst portionenweise 3 Thle. Chlorbenzoyl hinzu. he Erwärmung ist zu vermeiden. Alle Dibenzhydroxamsäure und ein Theil der Benz-

langgestreckte Tafeln. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $K.C_7H_6NO_2.C_7H_7NO_2$. Flache Prismen oder rhombische Blättchen. Mäßig löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol. — $Ca(C_7H_6NO_2)_2$. Amorpher Niederschlag. — $Ba(C_7H_6NO_2)_2$ wird in mikroskopischen Nadeln erhalten durch Zusatz von $BaCl_2$ zu einer mit NH_3 versetzten Lösung des Kaliumsalzes; — $Ba(C_7H_6NO)_2.2C_7H_7NO_2$. *Darstellung.* Aus dem neutralen Baryumsalze und Schwefelsäure. — Kleine Prismen, in Wasser kaum löslich. — $Zn(C_7H_6NO_2)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_2 = N(C_7H_5O)(OC_2H_5)H$. *Bildung.* Aus Benzhydroxamsäure mit Kali und Aethyljodid (WALDSTEIN, *A.* 181, 385). $N(C_7H_5O)H_2O + 2KHO + C_2H_5J = N(C_7H_5O)(OC_2H_5)K + KJ + 2H_2O$ und $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)K + H_2O + CO_2 = N(C_7H_5O)(OC_2H_5)H + KHCO_3$. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethylhydroxylamin (GÜRKE, *A.* 205, 278). — *Darstellung.* Zu (1 Mol.) Benzhydroxamsäure gießt man (2 Mol.) möglichst conc. alkoholische Kalilauge und (1 Mol.) Jodäthyl, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt und dampft ein. Den Rückstand löst man in Wasser, leitet CO_2 ein und schüttelt mit Aether aus. — Dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in viel Wasser. Verhält sich wie eine einbasische Säure; löst sich leicht in Alkalien und wird daraus wieder durch Säuren (selbst CO_2) gefällt. Wird von conc. Salzsäure nur in der Hitze zerlegt in Benzoësäure und Aethylhydroxylamin. Zerfällt beim Erhitzen auf 190° in Aldehyd, Benzamid, Phenylisocyanat und Alkohol (GÜRKE, *A.* 205, 291). $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)H = C_7H_5O.NH_2 + C_2H_4O = C_6H_5.NCO + C_2H_6O$. — $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)Ag$. *Bildung.* Beim Fällen der Lösung des Aethers in (1 Mol.) Kali mit $AgNO_3$. — Weißer Niederschlag, schwärzt sich erst beim Erhitzen (benzhydroxamsaures Silber ist äußerst unbeständig).

Methylbenzhydroxamsäure $C_8H_9NO_2 = N(C_7H_5O)(OH)(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibenzhydroxamsäuremethyläther mit conc. Kalilauge und Einleiten von CO_2 in die Lösung $N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)CH_3 + 2KHO = N(C_7H_5O)(CH_3)OK + KC_7H_5O_2 + H_2O$ (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 226; vrgl. EISELER, *A.* 175, 342). — Rektanguläre Tafeln (aus einem Gemische von Aether und Benzol). Schmelzp.: 64—65°. Zerfällt mit Salzsäure in Methylbenzoat und Hydroxylamin.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = N(C_7H_5O)(C_2H_5O)(CH_3)$. *Bildung.* Man vermischt äquivalente Mengen Methylbenzhydroxamsäure, alkoholisches Kali und Jodäthyl. Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers und Jodmethyl (WALDSTEIN, *A.* 181, 393). — Oelig. Unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Zerfällt durch verdünnte Salzsäure in Aethylhydroxylamin und Methylbenzoat. $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)CH_3 + H_2O = N(C_2H_5)H_2O + C_7H_5O_2.CH_3$.

α-**Aethylbenzhydroxamsäure** $C_9H_{11}NO_2 = N(C_7H_5O)(OH)(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (4 Thln.) Dibenzhydroxamsäureäthyläther mit conc. Kalilauge (2 Thle. KOH, 3 Thle. H_2O) und Zerlegen des gebildeten Salzes mit CO_2 (EISELER, *A.* 175, 328; GÜRKE, *A.* 205, 285). — Monokline Tafeln oder Prismen (aus einer mit Benzol versetzten ätherischen Lösung). Schmelzp.: 53,5° (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 221); spec. Gew. = 1,2085 (G.). Scheidet sich oft ölartig ab. Leicht löslich in Alkohol, Aether, in 74,2 Thln. Ligroïn (spec. Gew. = 0,6518) und viel Wasser. Löst sich in Alkalien. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Hydroxylamin nnd Aethylbenzoat. Entwickelt bei der trocknen Destillation Benzonitril, Benzoësäureäthylester, Alkohol, Stickstoff und daneben wenig CO_2, NO, Benzamid und Benzoësäure.

Methyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = N(C_7H_5O)(OCH_3)C_2H_5$. *Bildung.* Aus gleichen Molekülen Aethylbenzhydroxamsäure, conc. alkoholischem Kali und Jodmethyl (LOSSEN, ZANNI). — Dünnflüssiges Oel. Zerfällt durch Salzsäure in Methylhydroxylamin und Aethylbenzoat.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NO_2 = N(C_7H_5O)(OC_2H_5)C_2H_5$. Gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —15°. Spec. Gew. = 1,0258 bei 17°; siedet fast unzersetzt bei 244° (i. D.) bei 755 mm (GÜRKE, *A.* 205, 273). Die Lösung in wässrigem Alkohol zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Aethylhydroxylamin und Aethylbenzoat.

β-**Aethylbenzhydroxamsäure** $N(C_7H_5O)H(C_2H_5)O$. *Bildung.* Durch Kochen von *β*-Dibenzhydroxamsäureäthyläther mit überschüssiger Kalilauge (1 Thl. KOH, 1 Thl. H_2O) (GÜRKE, *A.* 205, 286). — Monokline Krystalle (isomorph mit der *α*-Säure). Schmelzp.: 67,5—68°; spec. Gew. = 1,1853. Löslich in 45,2 Thln. Ligroïn (spec. Gew. = 0,6518). Verhält sich in der Wärme und gegen HCl wie die *α*-Säure. Löst sich in Kalilauge schwerer und wird der Lösung durch Aether leichter entzogen als die *α*-Säure. (Trennung beider Säuren). — Die beiden Modifikationen der Aethylbenzhydroxamsäure lassen sich nicht direkt in einander überführen.

2. **Dibenzhydroxamsäure** $C_{14}H_{11}NO_3 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)H$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Hydroxylamin. Beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Benzhydroxamsäure mit Chlorbenzoyl (LOSSEN). — *Darstellung.* Man bereitet sich eine Hydroxylaminlösung durch Uebergießen von 354 g Zinn mit 800 ccm Wasser, 112 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4)

IEL, *A.* 175, 305). $N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)H = C_7H_6O_2 + C_6H_5NCO$ und $= CO_2 + C_7H_8O$.
H_5). Die Alkalisalze zersetzen sich mit Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur,
eim Erhitzen: $2N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)K + H_2O = 2C_7H_5O_2K + CO(NH.C_6H_5)_2 + CO_2$.
t man Dibenzhydroxamsäure mit zwei Mol. Aetznatron, so entsteht kein Diphenyl-
ff, sondern Benzhydroxamsäure: $N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)Na + NaOH = N(C_7H_5O)(ONa)H$
$_5O_2Na$ (ROTERMUND, *A.* 175, 257).

s Verhalten der dibenzhydroxamsauren Alkalien gegen Wasser giebt
nfaches Mittel ab, in den aromatischen Säuren die CO_2H-Gruppe
die NH_2-Gruppe einzutauschen. Von der Benzoësäure gelangt man auf
Weise zum Anilin. Durch Versetzen einer Hydroxylaminlösung mit überschüssigem
lorid stellt man zunächst eine Dihydroxamsäure dar und kocht dann das
salz der Letzteren mit Wasser. Man erhält einen substituirten Harnstoff [aus
hydroxamsäure entsteht Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$], welchen man durch
n mit Salzsäure im Rohre spaltet [$CO(NH.C_6H_5)_2 + H_2O = 2C_6H_5.NH_2 + CO_2$]
s, *A.* 175, 313).

.$C_{14}H_{10}NO_3$. — K.Ā. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung der Säure
oholischem Kali. — Blättchen. Leicht löslich in Wasser; die Lösung zersetzt sich rasch
). — Pb.$\bar{A}_2$. Weifser Niederschlag. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

thyläther $C_{15}H_{13}NO_3 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz
lmethyl (EISELER, *A.* 175, 341). — Dickflüssig. Wird bei — 14° nicht fest. Zer-
im Erwärmen mit conc. Kalilauge in Benzoësäure und Methylbenzhydroxamsäure.

thyläther $C_{16}H_{15}NO_3 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung
däthyl auf dibenzhydroxamsaures Silber, das mit Aether übergossen ist, entstehen
re Aether, von denen zwei krystallisirt sind, der dritte ölig ist (EISELER, GÜRKE,
, 280). Die beiden krystallisirten Formen können nicht in einander umgewandelt

Aether. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung. Rhombische Krystalle. (Vier-
htseitige Prismen). Leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Benzol.
zp.: 58°; spec. Gew. = 1,2433 bei 18,4° (G.). Zerfällt beim Erhitzen glatt in
d, Benzoësäure und Benzonitril. $N(C_7H_5O)_2(C_2H_5)O = C_2H_4O + C_7H_6O_2 + C_6H_5.CN$.
t durch conc. Kalilauge in Benzoësäure und α-Aethylbenzhydroxamsäure; durch
alzsäure in Benzoësäure, Aethylbenzoat und Hydroxylamin.

-Aether. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung
thyljodid auf dibenzhydroxamsaures Silber und scheidet sich bei längerem Stehen
kühlen aus dem öligen Aether ab. Wird fast ausschliefslich gebildet bei der Ein-

Kali gleich. Im ersten Falle werden hauptsächlich Phenylisocyanat und Benzoësäureanhydrid erhalten. $N(C_7H_5O)_3O = C_6H_5.NCO + (C_7H_5O)_2O$ (STEINER). Alkoholisches Kali spaltet die drei Tribenzhydroxamsäuren in Benzoësäure und Dibenzhydroxamsäure (vgl. LOSSEN, *A.* 186, 3). — *Darstellung.* Man übergiefst dibenzhydroxamsaures Silber mit Benzol und giebt Chlorbenzoyl hinzu. Nach längerem Stehen wird filtrirt und die gefällten Tribenzhydroxylamine zuerst durch Aether und dann durch kochenden Alkohol ausgezogen. Das α-Amin ist in Aether unlöslich, das β-Amin ziemlich leicht in Aether löslich. Das γ-Amin wird von dem β-Amin durch Auslesen getrennt (LOSSEN, *A.* 175, 301).

α-Tribenzhydroxylamin. Monokline Krystalle (KLEIN, TRECHMANN, *A.* 186, 104). Leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol, wenig in kaltem; ziemlich reichlich in kochendem, wenig in kaltem Benzol. Schmelzp.: 100°. Wird bei einstündigem Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) völlig zerlegt in Benzoësäure und Dibenzhydroxamsäure. Die β-Modifikation bleibt bei gleicher Behandlung ganz unverändert (LOSSEN, *A.* 186, 34).

β-Tribenzhydroxylamin. Monokline Krystalle (KLEIN, TRECHMANN, *A.* 186, 106). Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in kochendem. Schmelzp.: 141—142°. Löst sich in Sodalösung (Unterschied von Dibenzhydroxamsäure). Conc. Salzsäure bewirkt bei 150°, im Rohr, Spaltung in Benzoësäure, Dibenzhydroxamsäure und Hydroxylamin.

γ-Tribenzhydroxylamin. Monokline Krystalle (KLEIN, TRECHMANN). Schmelzp.: 112° (STEINER). Verwandelt sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure gröfstentheils in die β-Modifikation (*A.* 186, 33).

Benzonitril $C_6H_5.CN$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Ammoniumbenzoat (FEHLING, *A.* 49, 91) oder bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel darauf (wie: Baryt — LAURENT, GERHARDT, *J.* 1849, 327; WÖHLER, *A.* 192, 362; Kalk — ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 48; P_2O_5 — BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 155; PCl_5 — GERHARDT, *Grh.* 4, 762; HENKE, *A.* 106, 276; P_2S_5 — HENRY, *B.* 2, 307). Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzamid (SOKOLOW, *Grh.* 1, 381), Rhodankalium (LIMPRICHT, *A.* 99, 117), Kaliumcyanat (SCHIFF, *A.* 101, 93). $C_7H_5OCl + KCNO = C_7H_5N + KCl + CO_2$. Aus Bromcyan und Kaliumbenzoat (CAHOURS, *A.* 108, 319). $C_7H_5O_2K + CNBr = C_7H_5N + KBr + CO_2$. Aus Rhodankalium und Benzoësäure (LETTS, *B.* 5, 673). Bei der Destillation (gleicher Moleküle) von Anilin und Oxalsäure, neben anderen Produkten. $C_2H_2O_4 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5NH(CHO) + CO_2 + H_2O$ und $C_6H_5.NH(CHO) = C_6H_5.CN + H_2O$ (HOFMANN, *A.* 142, 125). Beim Erhitzen von Phenylphosphat (SCRUGHAM, *A.* 92, 318) oder von benzolsulfonsaurem Kalium (MERZ, *Z.* 1868, 33) mit Cyankalium. Aus Chlorbenzol C_6H_5Cl oder Brombenzol und gelbem Blutlaugensalz bei 400° (MERZ, WEITH, *B.* 8, 918; *B.* 10, 749); aus Jodbenzol und Cyansilber bei 300° (MERZ, SCHELNBERGER, *B.* 8, 1630). Beim Durchleiten von Benzol und Cyangas durch ein glühendes Rohr (MERZ, SCHELNBERGER); daneben entsteht etwas Terephtalsäurenitril $C_6H_4(CN)_2$ (MERZ, WEITH, *B.* 10, 753). Aus Benzol und Chlorcyan in Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 29, 2); Benzol und Bromcyan wirken bei 220—240° nach der Gleichung: $C_6H_6 + CNBr = C_6H_5Br + HCN$ (MERZ, WEITH, *B.* 10, 756). Bei längerem Erhitzen von Isocyanphenyl $C_6H_5.NC$ auf 200—220° (WEITH, *B.* 6, 213); beim Kochen von Phenylsenföl mit Kupferpulver (WEITH). $C_6H_5.NCS + Cu = CuS + C_6H_5NC$ und $C_6H_5NC = C_6H_5.CN$. — Beim Erhitzen von Hippursäure auf 240° (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 88, 133) oder besser mit (dem gleichen Volumen Sand und 2 Thln.) entwässertem Chlorzink (GÖSSMANN, *A.* 100, 74). Beim Durchleiten von Dimethylanilin durch ein glühendes Rohr (NIETZKI, *B.* 10, 474). — *Darstellung.* Aus Benzamid und P_2O_5; — aus (2 Mol.) Benzoësäure und (1 Mol.) Rhodankalium; — aus $C_6H_5.SO_3K$ und KCN. — Nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 190,7° (cor.); spec. Gew. = 1,0230 bei 0°, = 1,0084 bei 16,8° (KOPP, *A.* 98, 373). Erstarrt im Gemische fester Kohlensäure und Aether und schmilzt wieder bei — 17° (HOFMANN, *J.* 1862, 335). Mit Alkohol und Aether mischbar; löslich in 100 Thln. siedenden Wassers (FEHLING). — Zerfällt beim Kochen mit Kali in Ammoniak und Benzoësäure. Beim Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure entsteht Benzoësulfonsäure und dann Benzoldisulfonsäure. Wirkt die rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so geht das Benzonitril in Kyaphenin über. Vermischt man das Benzonitril aber mit Benzol und giebt die rauch. Schwefelsäure hinzu, so entsteht, auf nachherigen Zusatz von Wasser, Dibenzimidooxyd. — Natrium wirkt heftig auf Benzonitril und erzeugt NaCN und Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$ (HOFMANN, *B.* 1, 198). — Alkoholische Salzsäure und Zink reduciren zu Benzylamin (MENDIUS, *A.* 121, 144). — Verbindet sich direkt mit Bromwasserstoff und mit Chloriden; mit H_2S zu Thiobenzamid. Geht beim Kochen mit Zinkäthyl zum Theil in Kyaphenin über; gleichzeitig entsteht eine flüssige Base, deren salzsaures

lz $C_{16}H_{18}N_2.HCl$ in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, sich leicht in Alkohol, aber sehr hwer in Wasser löst (FRANKLAND, EVANS, *Soc.* 37, 563).

Benzonitril und Chloride. Benzonitril verbindet sich direkt mit Metallchloriden. ie Verbindungen sind krystallinisch und werden durch Wasser und Alkohol zersetzt HENKE, *A.* 106, 284). — $2C_7H_5N.TiCl_4$. Helle, sublimirbare Krystalle. — $2C_7H_5N.SnCl_4$. elblichweiſs. — $C_7H_5N.AuCl_3$. Dunkelbraun, nicht sublimirbar. — $2C_7H_5N.PtCl_4$.

Monobromid $(C_6H_5.CN.Br)_2$. *Bildung.* Aus Benzonitril und Brom (ENGLER, *A.* 33, 145). — Beständiger als das Dibromid. Löslich in Alkohol und Aether und daraus ı kleinen Nadeln krystallisirend. Giebt bei 150—160° Brom ab. Zerfällt beim Erhitzen iit Kalk in NH_3, CO_2, Benzonitril und Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$.

Dibromid $C_6H_5.CN.Br_2$. *Bildung.* Aus (3 Thln.) Benzonitril und (2 Thln.) Brom ei 140—150° (ENGLER, *A.* 133, 144; vrgl. FRIEDBURG, *A.* 158, 29). — Krystallinisch. Sehr unbeständig. Zerfließt an der Luft unter Abgabe von HBr.

Dihydrochlorid (Phenyldichloracetamid) $C_7H_7Cl_2N = C_7H_5N.2HCl = C_6H_5.CCl_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Benzonitril in absol. Aether oder Benzol (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1891). $PtCl_4$ fällt aus dieser Lösung ein gelbes Doppelsalz in langen Nadeln, das nur bei Gegenwart von HCl beständig ist, an trockner Luft aber bald in seine Bestandtheile zerfällt.

Dimethylderivat $C_6H_5.CCl_2.N(CH_3)_2$ — s. S. 1095.

Dihydrobromid (Phenyldibromacetamid) $C_7H_7Br_2N = C_6H_5.CN.2HBr = C_6H_5.CBr_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in erwärmtes Benzonitril (ENGLER, *A.* 149, 307). — Krystallinisch. Schmelzp.: 70°. Zerfällt mit Wasser in HBr und Benzamid.

Benzonitril und Alkohole. **Benzimidoisobutyläther.** 1. Verbindung $C_{11}H_{17}NO.2HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9)NH.2HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9)(NH_2)Cl.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch gleicher Moleküle Isobutylalkohol und Benzonitril (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1890). — Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle rauchen stark an der Luft, verlieren über Aetznatron 1 Mol. Salzsäure und zerfallen mit Wasser rasch in Isobutylbenzoat und Salmiak.

2. Verbindung $C_{11}H_{15}NO.HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9)(NH_2).Cl$ (?). *Bildung.* Durch Stehenlassen der Verbindung $C_{11}H_{15}NO.2HCl$ über NaOH (PINNER, KLEIN). — Schmilzt unter Zersetzung bei 135°. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Wasser nur sehr langsam zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen in Benzamid und Isobutylchlorid — $(C_{11}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{11}H_{15}NO.H_2SO_4$. *Darstellung.* Aus dem salzsauren Salz und conc. H_2SO_4 (P., K., *B.* 11, 10). — Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Den freien Benzimidoisobutyläther erhält man beim Uebergieſsen des salzsauren Salzes mit alkoholischem Ammoniak neben Salmiak, Benzenylamidinsalz und Kyaphenin. Man filtrirt vom Salmiak ab, verdunstet das Filtrat im Vacuum und entzieht dem Rückstand durch Aether den Benzimidoisobutyläther. — Dickes Oel. Zersetzt sich zum größten Theile bei der Destillation. Giebt mit HCl wieder das salzsaure Salz. Geht beim Digeriren mit Jodäthyl in Kyaphenin über.

Benzimidophenyläther $C_6H_5.C(N.C_6H_5).OC_6H_5$ — s. S. 1096.

Benzimidoacetat $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.C(NH).C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzimidoisobutyläther mit Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 9). Man versetzt mit absolutem Alkohol, verdunstet und schüttelt den öligen Rückstand mit wässriger Salzsäure. — Krystalle. Schmelzp.: 116°. Unlöslich in Wasser und wässrigen Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzonitril und Benzamid. **Dibenzimidooxyd** $C_{14}H_{12}N_2O = (C_6H_5.C:NH)_2O$. *Bildung.* Ein Gemisch gleicher Volume Benzonitril und Benzol wird in rauchende Schwefelsäure eingetragen und nach 24 Stunden vorsichtig mit Wasser versetzt. Es fällt wenig Kyaphenin aus, und im Filtrate davon wird durch Natron Dibenzimidooxyd gefällt (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 764). — Derbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in verdünnten Säuren. Schwache Base; die Salze sind sehr unbeständig. Geht beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf 70—80° über in

Benzimidobenzoat $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_5.C(NH).OC_7H_5O[C_{14}H_{12}N_2O + H_2O = C_{14}H_{11}NO_2 + NH_3]$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 148,5°. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heiſsem, leicht in Weingeist. Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Benzoësäure.

Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von trocknem Kaliumcyanat mit Benzoylchlorid (CLOËZ, *A.* 115, 23) oder von Benzonitrilmonobromid $(C_6H_5.CNBr)_2$ mit Kali (ENGLER, *A.* 133, 146). Beim Lösen von Benzonitril in kalter rauchender Schwefelsäure und Fällen der Lösung, nach 24 Stunden, mit Wasser (PINNER, KLEIN, *B.*

11, 764) (Darstellung von Kyaphenin). Beim Kochen von Benzonitril mit Zinkäthyl (FRANKLAND, EVANS, *Soc.* 37, 563). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 231° (P., K.). Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heißem Alkohol. Löslich in CS_2. Sublimirbar. Wird beim Kochen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge nicht verändert; zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 220° in Jodammonium und Benzoësäure (ENGLER, *A.* 149, 310).

Trinitrokyaphenin $[C_6H_4(NO_2).CN]_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Kyaphenin in rauchender Salpetersäure (CLOËZ). — Sehr kleine Nadeln.

Isocyanphenyl (Phenylcarbylamin) $C_6H_5.NC$. *Bildung.* Bei der Destillation einer Mischung von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali (HOFMANN, *A.* 144, 117). — Grünliche, im auffallenden Lichte tiefblaue Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 167°. Riecht penetrant. Wird von Alkalien nicht angegriffen, zerfällt aber durch Säuren sehr leicht in Anilin und Ameisensäure. Verbindet sich leicht mit Cyaniden; die Verbindung mit Cyansilber krystallisirt schön. Geht beim Erhitzen auf 200—220° in das isomere Benzonitril über. Verbindet sich beim Erhitzen mit Schwefel zu Phenylsenföl $C_6H_5.N.CS$ (WEITH, *B.* 6, 210). Verbindet sich direkt mit Schwefelwasserstoff zu Thioformanilid $C_6H_5.NH(CHS)$.

Chlorid $C_6H_5.NC.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volumen Chloroform. $C_6H_5.NCS + Cl_4 = C_6H_5.NCCl_2 + SCl_2$ (SELL, ZIEROLD, *B.* 7, 1228). — Stechend, äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 211—212°. Wird von Silberoxyd heftig oxydirt zu Phenylisocyanat. Zerfällt durch H_2S in Salzsäure und Phenylsenföl. Wasser wirkt erst bei 100° ein und erzeugt s-Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$, CO_2, Salzsäure und Anilin. Alkohol wirkt sehr heftig ein und erzeugt Phenylcarbaminsäureester $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Mit Eisessig entsteht Acetanilid: $C_6H_5.NCCl_2 + 2C_2H_4O_2 = C_6H_5.NH(C_2H_3O) + C_2H_3OCl + HCl + CO_2$. Anilin wirkt äußerst heftig ein und liefert die basische Verbindung $C_{19}H_{17}N_3$, isomer mit Triphenylguanidin.

p-Bromphenylisocyanchlorid $C_7H_4BrNCl_2 = C_6H_4Br.NC.Cl_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf p-Bromphenylsenföl $C_6H_4Br.NCS$ (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Schwere, gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 255—256°.

Substitutionsprodukte der Benzoësäure.

Die Substitutionsprodukte der Benzoësäure werden entweder durch direktes Chloriren, Bromiren u. s. w. der Benzoësäure dargestellt und dann erhält man vorzugsweise Metaderivate, oder man oxydirt die Substitutionsprodukte des Toluols, resp. andere Homologen (oder Derivate) des Benzols mit einer Seitenkette. So entsteht p-Nitrobenzoësäure sowohl durch Oxydation von p-Nitrotoluol, wie von p-Nitroäthylbenzol, p-Nitrozimmtsäure u. s. w. Die p- und m-Derivate des Toluols werden am besten durch Chromsäuregemisch oxydirt, o-Derivate behandelt man mit Chamäleonlösung oder mit verdünnter Salpetersäure. Die Haloïde sind in den substituirten Benzoësäuren mit derselben Festigkeit gebunden, wie in den Substitutionsprodukten des Toluols (mit Haloïden im Kern). Nur durch Schmelzen mit Aetzkali gelingt es das Chlor u. s. w. direkt herauszunehmen. Dafür wirkt aber Natriumamalgam leicht ein und ersetzt die Haloïde durch Wasserstoff.

m-Fluorbenzoësäure $C_7H_5FlO_2 = C_6H_4Fl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diazoamidobenzoësäure mit rauchender Flusssäure (SCHMITT, GEHREN, *J. pr.* [2] 1, 394). — Schiefe rhombische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 182°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heißem, sowie in Alkohol und Aether. Geht bei längerem Kochen mit conc. Salpetersäure in Nitrofluorbenzoësäure über. Das Calciumsalz zerfällt beim Glühen mit Kalkhydrat in Fluorbenzol C_6H_5Fl und $CaCO_3$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4FlO_2$. Krystalle. Siedet unzersetzt.

Chlorbenzoësäuren $C_7H_5ClO_2 = C_6H_4Cl.CO_2H$. 1. o-Chlorbenzoësäure (Chlorsalylsäure). *Bildung.* Das Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$ entsteht beim Behandeln von Salicylsäure mit PCl_5 (CHIOZZA, *A.* 83, 317). Beim Erhitzen von m-Chlornitrobenzol mit Cyankalium auf 250—270° (RICHTER, *B.* 4, 463). Beim Kochen von o-Chlortoluol mit verdünnter Chamäleonlösung (EMMERLING, *B.* 8 880). — *Darstellung.* Man mischt innig salicylsaures Natrium mit (2 Mol.) PCl_5 und fängt das über 240° Siedende besonders auf. Es wird durch Kochen mit Natronlauge zerlegt und die Lösung mit Salzsäure gefällt (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 117, 184). Den Niederschlag digerirt man einige Zeit mit Wasser und überschüssiger dünner Kalkmilch. Dadurch wird fast alle Salicylsäure als zweibasisches Calciumsalz gefällt, und in Lösung bleibt nur o-Chlorbenzoësäure (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 311). Oder man destillirt das Gemenge der Säuren mit Wasser: nur die Salicylsäure ver-

chtigt sich mit den Wasserdämpfen (HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 293). HÜBNER u. BIEDERMANN (*A.* 147, 263) zerlegen möglichst reine, farblose Salicylsäure mit PCl_5. — Große Nadeln. Schmelzp.: 137° (KEKULÉ, *A.* 117, 157). 1 Thl. löst sich in 881 Thln. Wasser bei 0° (KOLBE, LAUTEMANN). Schmilzt beim Erhitzen mit Wasser. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Benzoësäure über; gleichzeitig entsteht eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Substanz, durch deren Gegenwart die reducirte Benzoësäure undeutlich krystallisirt, sich leichter in Wasser löst und niedriger schmilzt (BEILSTEIN, REICHENBACH). Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht m-Oxybenzoësäure, neben wenig Salicylsäure. — $Ca(C_7H_4ClO_2)_2 + 2H_2O$ (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 264). In Wasser viel leichter löslich als die isomeren Salze. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, fast gar nicht in kaltem (BEILSTEIN, *A.* 179, 289). — $Ba.\bar{A}_2$ (L., U.; KEKULÉ). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (BEILSTEIN, *A.* 179, 288). 100 Thle. Wasser von 18,5° lösen 31,2 Thle. wasserfreies Salz. Wenig löslich in kaltem Alkohol (BEILSTEIN). — $Ag.\bar{A}$. Schuppen (aus siedendem Wasser).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4ClO_2$. Flüssig. Siedep.: 238—242° (KEKULÉ): 243° (GLUTZ, *A.* 143, 196).

Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$. Siedep.: 235—238° (EMMERLING).

Amid $C_7H_4ClO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Ammoniak (KEKULÉ). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139°.

Anilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Anilin (KEKULÉ). — Feine Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

p-Toluid $C_{14}H_{12}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus o-Chlorbenzoylchlorid und p-Toluidin (SCHREIB, *B.* 13, 465). — Krystalle. Schmelzp.: 131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Nitrotoluid $C_{14}H_{11}ClN_2O_3 = C_7H_4ClO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$ ($CH_3:NO_2:NH = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Eintragen von Chlorbenzoë-p-Toluid in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender und 3 Thln. conc. Salpetersäure (SCHREIB). — Gelblichgrüne Krystalle. Schmelzp.: 139°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Giebt beim Behandeln mit alkoholischem Kali m-Nitro-p-Toluidin.

Dinitrotoluid $C_{14}H_{10}ClN_3O_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Mononitroverbindung mit rauchender Salpetersäure (SCHREIB). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 228°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Chloroform. Konnte durch Aetzkali nicht gespalten werden.

Trinitrotoluid $C_{14}H_9ClN_4O_7$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Chlorbenzoë-p-Toluid mit höchst conc. Salpetersäure (SCHREIB). — Seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 239°. Sehr ähnlich der Dinitroverbindung.

Nitril $C_6H_4Cl.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und PCl_5 oder P_2S_5; aus Salicylsäureamid oder Nitril und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 492). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 42—43°. Siedep.: 232°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

2. m-Chlorbenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoësäure mit Chlor oder besser mit Kaliumchlorat und Salzsäure oder durch Kochen mit Chlorkalklösung (STENHOUSE, *A.* 55, 1; FIELD, *A.* 65, 55; OTTO, *A.* 122, 157). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit $SbCl_5$ (GERHARDT, *Gr.* 3, 214). Beim Kochen von Zimmtsäure mit Chlorkalk (STENHOUSE). Beim Kochen von Chlorhippursäure mit Salzsäure (OTTO). Bei der Oxydation von m-Chlortoluol mit Chromsäuregemisch (WROBLEVSKY, *A.* 168, 200). Aus p-Chlornitrobenzol und Cyankalium bei 200° (RICHTER, *B.* 4, 463). m-Chlorbenzoësäurechlorid $C_6H_4Cl.COCl$ entsteht beim Destilliren von Benzoësulfonsäure mit (2 Mol.) PCl_5. $C_6H_4(SO_3H).CO_2H + 2PCl_5 = C_6H_4(SO_2Cl)COCl + 2POCl_3 + 2HCl$ und $C_6H_4(SO_2Cl)COCl = SO_2 + C_6H_4Cl.COCl$. (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 259). — *Darstellung.* Man erhitzt je 7 g Benzoësäure mit 4 g Braunstein und 40 g rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 150° (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 152° (GRIESS, *A.* 117, 14); 153° BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 244). Wird von Natriumamalgam zu Benzoësäure reducirt (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 315). Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure (DEMBEY, *A.* 148, 222). 1 Thl. löst sich in 2840 Thln. Wasser 0° (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 194). Schmilzt nicht unter Wasser. — $Ca(C_7H_4ClO_2)_2 + 3H_2O$ (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 260). Kleine Nadeln, 1 Thl. löst sich in 82,6 Thln. Wasser von 12° (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 243). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln, in Wasser leicht löslich (LIMPRICHT, USLAR). — Das Bleisalz ist ein weißer Niederschlag (L., U.). — $Ag.\bar{A}$. (L., U.).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4ClO_2$. Flüssig. Siedep.: 245° (LIMRRICHT, USLAR).

Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$. Flüssig. Siedep.: 225° (LIMPRICHT, USLAR).

Amid $C_7H_4ClO.NH_2$. Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Weingeist und in heißem Wasser (LIMPRICHT, USLAR).

Nitril $C_6H_4Cl.CN$. *Bildung.* Beim Destilliren des Amids der Benzoësulfo mit überschüssigem PCl_5 (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 35). Aus dem Nitril der m-A benzoësäure durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor (GRIESS, *B.* 2, 37 Nadeln. Schmelzp.: 39° (G.) Riecht nach Bittermandelöl. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen.

3. p-Chlorbenzoësäure (Chlordracylsäure). *Bildung.* Bei der Oxydatio p-Chlortoluol mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 336), oder mit verdünnter Chamäleonlösung (EMMERLING, *B.* 8, 880). Aus p-Amidobenzoësäure Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 270). der Oxydation von Chlorbenzol C_6H_5Cl mit Braunstein und verdünnter Schwefel (MÜLLER, *Z.* 1869, 137). — Sublimirt in Schuppen. Schmelzp.; 236° (BEILSTEIN, SCH *A.* 133, 243). 1 Thl. löst sich in 5288 Thln. Wasser (MÜLLER). Leicht löslic Alkohol und Aether. — Na.Ā (EMMERLING). — $Ca.Ā_2 + 3H_2O$ (BEILSTEIN, SCH — $Ba.Ā_2 + 4H_2O$ (MÜLLER). Hält $3^1/_2H_2O$ (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 339). — (EMMERLING).

Methylester $CH_3.C_7H_4ClO_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodn (EMMERLING). — Große Nadeln. Schmelzp.: 42°.

Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$. Flüssig. Raucht an der Luft. Siedep.: 220—222°; Gew. = 1,377 (EMMERLING).

Amid $C_7H_4ClO.NH_2$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 170°. Schwer löslic kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether (EMMERLING).

Anilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_6H_5)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:

Isonitril $C_6H_4Cl.NC$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Ph senföl $C_6H_5N.CS$ in Chloroform, Abdestilliren des Chloroforms und Behandeln Rückstandes mit Ammoniak erhielten SELL und ZIEROLD (*B.* 7, 1233) Kr blättchen von der Formel $C_7H_7ClN_2O = C_6H_4Cl.NC(OH)NH_2$. Dieselben entwic beim Erhitzen mit festem Aetzkali Chloranilin. Das Chlor ist an der p-Stelle vorhand

Dichlorbenzoësäuren $C_7H_4Cl_2O_2 = C_6H_3Cl_2.CO_2H$. 1. (a-)o-Dichlorben säure ($CO_2H : Cl_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Benzoësäure mit Chlo lösung (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 232) oder mit Salzsäure und $KClO_3$ (BEIL *A.* 179, 291). Beim Behandeln von Dichlorhippursäure mit Salzsäure (OTTO, *A.* 122, Aus Chlorbenzoësulfonsäure $C_6H_3Cl(SO_3H)(CO_2H)$ und PCl_5 (OTTO, *A.* 123, 226). Aus Toluolderivat $C_7H_6Cl_3$ und alkoholischem Kali (PIEPER, *A.* 142, 306). Bei der Oxy von Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2.CH_3$ oder Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ mit Chrom (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 225). Aus Dichlorbenzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ Wasser bei 200° (BEILSTEIN, KUHLBERG). Aus p-Chlorbenzoësäure und $SbCl_5$ bei (BEILSTEIN, *A.* 179, 284). Aus gechlorter p-Oxybenzoësäure und PCl_5 (LÖSSNER, [2] 13, 433). — Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 201—202°. Siedet setzt. In heißem Wasser erheblich leichter löslich als in kaltem, sehr leicht löslic Alkohol. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

Salze u. s. w.: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca(C_7H_3Cl_2O_2)_2 + 3H_2O$. Schuppen. — $+ 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. 100 Thle. von 18° lösen 1,10 Thle. Salz.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Cl_2O_2$. Flüssig. Siedep.: 262—263°.

Chlorid $C_7H_3Cl_2O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 242°.

Amid $C_7H_3Cl_2O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 133°.

2. (a-)m-Dichlorbenzoësäure ($CO_2H : Cl_2 = 1:2:4$) (?). *Bildung.* Beim Beha von Benzoësäure mit Salzsäure und $KClO_3$ (CLAUS, PFEIFER, *B.* 5, 658; 6, 721) mit Chlorkalklösung (CLAUS, THIEL, *B.* 8, 948), neben o-Dichlorbenzoësäure. Beim Chl von o-Chlorbenzoësäure (BEILSTEIN, *A.* 179, 285). Aus (rohem) Dichlorbenzotrichlori Wasser, neben o-Dichlorbenzoësäure und einer dritten isomeren Säure (SCHULTZ, *A.* 187 — *Darstellung.* Man erhitzt 3 Tage lang, auf 180°, ein Gemenge von je 25 ccm Salzsäure Gew. = 1,2), 4 g $o-C_7H_5ClO_2$ und 2,5 g $K_2Cr_2O_7$. Man kocht die Säure wiederholt mit Mengen Wasser auf, bindet dann an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz aus Alkoh (BEILSTEIN). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150° (B.), 156° (SCH.). Si 301°. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Unterscheidet sich von der o-Dichlorb säure durch eine größere Löslichkeit des Baryumsalzes in Wasser; letzteres lös leicht in Alkohol. Löslich in 1193 Thln. Wasser von 11° (BEILSTEIN). — $Ca.Ā_2 +$ Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.Ā_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). 10 Wasser von 14,4° lösen 2,513 Thle. wasserfreies Salz (B.); löslich in 12,5 Thln. Wass 28° (CLAUS, PFEIFER). Leicht löslich in Alkohol (von 87%). — $Pb.Ā_2 + H_2O$. In Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (B.). — $Cu.Ā_2 + 2H_2O$. blauer, unlöslicher Niederschlag (B.).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Cl_2O_2$. Flüssig. Siedep.: 271° (i. D.). Spec. Gew. = 1,3278 i 0° (BEILSTEIN).

Amid $C_7H_3Cl_2O.NH_2$. Wollige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155°. Ziemlich icht löslich in siedendem Wasser (BEILSTEIN).

3. (v-)m-Dichlorbenzoësäure ($CO_2H:Cl_2$ = 1 : 2 : 6) (?). *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorbenzoësäure und (a-)m-Dichlorbenzoësäure, beim Erhitzen von (rohem) Dichlornzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ mit Wasser auf 200° (SCHULTZ, *A.* 187, 269). Man bindet ie Säuren an Baryt und erhält zunächst das Salz der o-Dichlorbenzoësäure. Die in der ösung verbleibenden Salze trennt man durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol. — leine Nadeln. Schmelzp.: 126,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $\bar{A} + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser von 4° lösen 4,7 Thle. asserfreies Salz. 100 Thle. absoluter Alkohol von 4° lösen 3,8 Thle. wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Undeutliche Krystalle. Die kaltgesättigte wässrige Lösung wird beim Kochen gefällt. er Niederschlag löst sich beim Erkalten. (Ebenso verhält sich das Zinksalz der (a-)m-Dichlornzoësäure, aber nicht jenes der o-Dichlorbenzoësäure).

Chlorid $C_7H_3Cl_2O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 244°.

Amid $C_7H_3Cl_2O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 166°.

Trichlorbenzoësäuren $C_7H_3Cl_3O_2 = C_6H_2Cl_3.CO_2H$. 1. s-Trichlorbenzoësäure ($CO_2H:Cl_3$ = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Bei der Oxydation von Trichlortoluol mit Chromsäuregemisch (JANASCH, *A.* 142, 301). Bei anhaltendem Kochen von Benzoësäure mit Chlorkalklösung oder besser durch Erhitzen von Trichlorbenzotrichlorid $C_6H_2Cl_3.CCl_3$ mit Wasser auf 260° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 234). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 163°. Sublimirt in langen feinen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, viel leichter löslich in heißem. Leicht löslich in kaltem Alkohol. — Salze und Derivate: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $NH_4.C_7H_2Cl_3O_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_2Cl_3O_2$. Lange flache Nadeln. Schmelzp.: 65°.

Chlorid $C_7H_2Cl_3O.Cl$. Schmelzp.: 41°; Siedep.: 272°.

Amid $C_7H_2Cl_3O.NH_2$. Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 167,5°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem, absolutem Alkohol.

2. v-Trichlorbenzoësäure ($CO_2H:Cl_3$ = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Chrysanissäure (Dinitro-p-Amidobenzoësäure) und rauchender Salzsäure bei 200—210° (SALKOWSKI, *A.* 163, 28). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sublimirt in langen Nadeln. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln, in kaltem Wasser wenig löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Prismen. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_2Cl_3O_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 86°.

Chlorid $C_7H_2Cl_3O.Cl$. Prismen (aus Aether, CS_2, Benzol, worin es leicht löslich ist). Schmelzp.: 36°.

Amid $C_7H_2Cl_3O.NH_2$. Sehr kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in siedendem Benzol.

Tetrachlorbenzoësäure $C_7H_2Cl_4O_2 = C_6HCl_4.CO_2H(CO_2H:Cl_4$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Aus Tetrachlorbenzotrichlorid $C_6HCl_4.CCl_3$ und Wasser bei 280° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 245). — Schmelzp.: 187°. Das Baryumsalz bildet feine Nadeln.

Brombenzoësäuren $C_7H_5BrO_2 = C_6H_4Br.CO_2H$. 1. o-Brombenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Bromnitrobenzol und Cyankalium bei 200°; aus o-Amidobenzoësäure durch Auswechselung von NH_2 gegen Br (RICHTER, *B.* 4, 465). Beim Kochen von o-Bromtoluol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure, 3—4 Vol. Wasser) (ZINCKE, *B.* 7, 1502). Bei der Oxydation von o-Bromdiphenyl $C_{12}H_9Br$ mit CrO_3 und Eisessig (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 353). — *Darstellung.* Je 30—40 g o-Bromtoluol werden —5 Stunden lang mit 70—80 g $KMnO_4$ und 1 l Wasser gekocht. Die erhaltene Säure reinigt an durch Umkrystallisiren aus Wasser und Darstellen des Baryumsalzes, welches man aus lkohol umkrystallisirt (RAHLIS, *A.* 198, 99). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147—148° (Z.); 150° (RAHLIS). In kaltem Wasser viel leichter löslich als die m- oder p-Brombenzoësäure und noch leichter in siedendem Wasser. Verflüchtigt sich sehr langsam mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w.

Salze: RAHLIS. — $Na.\bar{A}$ (bei 150°). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Große, monokline Tafeln. Schmilzt wasserfrei) bei 245°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. In Wasser äußerst leicht löslich. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln mit $2C_2H_6O$. CO_2, in die alkoholische Lösung geleitet, scheidet Hälfte des Baryts als $BaCO_3$ ab. — $Zn.\bar{A}_2$. Glasige Masse, schmilzt unter Wasser. — Das eisalz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln mit 1 Mol. Alkohol: $Pb.\bar{A}_2 + C_2H_6O$. Schmelzp: —180°. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüne Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 257°. Beim

Kochen der alkoholischen Lösung des Kupfersalzes fällt ein himmelblaues, basisches Salz $C_7H_4BrO_2.Cu(OH)$ nieder, das in heifsem Wasser unlöslich ist und sich bei 180° zersetzt.

Methylester $CH_3.C_7H_4BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 246—247° (RAHLIS).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 254—255° (RAHLIS).

2. m-Brombenzoësäure. *Bildung.* Aus Silberbenzoat und Brom, bei gewöhnlicher Temperatur (PELIGOT, *A.* 28, 246; ANGERSTEIN, *A.* 158, 2). Beim Erhitzen von Benzoësäure (REINECKE, *Z.* 1865, 116; 1869, 100) oder Benzamid (REINECKE, *Z.* 1866, 367; FRIEDBURG, *A.* 158, 26) mit Brom und Wasser auf 100°. Aus m-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (GRIESS, *A.* 117, 25). Aus p-Bromnitrobenzol mit Cyankalium und Alkohol bei 200° (RICHTER, *B.* 4, 464). Durch Oxydation von m-Bromtoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 156). Aus m-Dibrombenzol, Chlorameisenester und Natriumamalgam (neben Isophtalsäure). $C_6H_4Br_2 + ClCO_2H_5 + Na_2 = C_6H_4Br.CO_2C_2H_5 + NaCl + NaBr$ (WURSTER, *A.* 176, 149). — *Darstellung.* Man erhitzt Benzoësäure mit (1 Mol.) Brom und Wasser einige Tage lang auf 130—160° (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 233). Die gebildete Säure destillirt man, bis das Thermometer 280° zeigt, dann ist alle freie Benzoësäure und etwas Brombenzoësäure im Destillat. Den Rückstand krystallisirt man aus Wasser um (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 131). Oder man entfernt die Benzoësäure durch Destilliren des Produktes mit Wasser (ANGERSTEIN, *A.* 158, 5). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 153° (HÜBNER u. a.), 155° (FRIEDBURG, *A.* 158, 19). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali m-Oxybenzoësäure (RICHTER, *Z.* 1869, 457; BARTH, *A.* 159, 236) und daneben wenig Salicylsäure (FRIEDBURG; RICHTER). Das Kaliumsalz giebt beim Schmelzen mit Natriumformiat Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ (MEYER, ADOR, *A.* 159, 15). — $Ca(C_7H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$ (REINECKE). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Platte Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich (R.).

Methylester $CH_3.C_7H_4BrO_2$. Tafeln. Schmelzp.: 31—32° (MEYER, ADOR, *A.* 159, 14).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 259° (ENGLER, *B.* 4, 707).

Phenylester $C_6H_5.C_7H_4BrO_2$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 65° (MÜGGE, *J.* 1879, 676).

Chlorid $C_7H_4BrO.Cl$. Flüssig. Siedep.: 239° (MÜLLER, *Z.* 1871, 301).

Amid $C_7H_4BrO.NH_2$. Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 150°. Sublimirbar (ENGLER, *B.* 4, 708).

Nitril $C_6H_4Br.CN$. Spiefsige Krystalle. Schmelzp.: 38°. Siedep.: 225°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (ENGLER).

3. p-Brombenzoësäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Bromtoluol (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 247) oder von p-Bromäthylbenzol $C_6H_4Br.C_2H_5$ (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 283). Beim Erhitzen von p-Bromphenylsenföl $C_6H_4Br.NCS$ mit Kupferpulver auf 180—200° entsteht p-Brombenzoësäurenitril (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 717). — Kleine Nadeln (aus Aether), Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 251°. In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?). Feine Nadeln (F., K.). — $Ba.\bar{A}_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). Kleine Blättchen, in Wasser leicht löslich. — $Ag.\bar{A}$ (H., O., P.).

Anilid $C_7H_4BrO.NH(C_6H_5)$. Blätter. Schmelzp.: 197° (HÜBNER, *B.* 10, 1707).

Dibrombenzoësäuren $C_7H_4Br_2O_2 = C_6H_3Br_2.CO_2H$. 1. (a-)o-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Brombenzoësäure durch Nitriren und Austauschen der NO_2-Gruppe gegen Brom (BURGHARD, *B.* 8, 559). Beim Oxydiren von (rohem) Dibromtoluol (BURGHARD) oder von (a-)o-Dibromtoluol durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 970). Beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Brom auf 270—290° (HALBERSTADT, *B.* 14, 908) [s. (a-)m- und p-Dibrombenzoësäure]. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 229—230° (B.); 232—233° (N., W.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. In Wasser nicht leicht löslich. — $C_7H_3Br_2O_2.Cu(OH)$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Br_2O_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 38—38,5° (BURGHARD).

Amid $C_7H_3Br_2O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 151—152° (B.).

2. (v-)o-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1:2:3$) (?). *Bildung.* Aus β-Nitro-m-Brombenzoësäure durch Austausch von NO_2 gegen Br (LAWRIE, *B.* 10, 1705). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 153°. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Breite Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Aus o-Brombenzoësäure entsteht durch Nitriren und darauf folgendes Austauschen von NO_2 gegen Br eine bei 150° schmelzende Säure, deren Baryumsalz wasserfrei krystallisirt (SMITH, *B.* 10, 1706).

Durch Erhitzen von (v-)o-Dibromtoluol mit verd. Salpetersäure auf 130° erhielten NEVILE und WINTHER (*B.* 13, 965) eine bei 146—148° schmelzende (v-)o-Dibrombenzoësäure.

Aus p-Dibromnitrobenzol und alkoholischem Cyankalium entsteht, schon bei 130—140°, eine p-Dibrombenzoësäure (RICHTER, *B.* 7, 1146). Die freie Säure krystallisirt in flachen Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Dieselbe Säure entsteht durch mehrtägiges Kochen von p-Dibromtoluol mit verd. Salpetersäure (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 963). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. In Wasser leicht löslich. — Vielleicht identisch mit (v-)o-Dibrombenzoësäure (?).

Wahrscheinlich ist auch die beim Erhitzen von o-Nitrobenzoësäure mit Brom und Wasser auf 260° entstehende Säure (v-)o-Dibrombenzoësäure. — CLAUS und LADE (*B.* 14, 1170) geben für diese Säure den Schmelzpunkt 148°. Sie untersuchten folgende Salze: $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Aus o-Nitrobenzoësäure, Brom und Wasser erhielten CLAUS und LADE aufserdem noch eine kleine Menge einer in Wasser schwerer löslichen Dibrombenzoësäure, die bei 153° schmilzt und aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. — Ihr Baryumsalz $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ bildet glänzende Blättchen. CLAUS und LADE halten diese Säure für identisch mit der Säure aus p-Dibromnitrobenzol (RICHTER), aus o-Brombenzoësäure (SMITH) und aus m-Brombenzoësäure (LAWRIE) und erklären sie für p-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br : Br = 1 : 2 : 5$).

3. (a-)m-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Durch Oxydation von (a-)m-Dibromtoluol mit verd. Salpetersäure (NEVILE, WINTHER). — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 166—170°.

4. (s-)m-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von je 5 g Benzoësäure mit 13,1 g Brom und Wasser auf 200—230° (ANGERSTEIN, *A.* 158, 10). Man bindet die Säure an Baryt und reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Krystallisiren. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 223—227°. Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine, kurze Nadeln. In Wasser ziemlich schwer löslich. — Wahrscheinlich identisch mit der folgenden Säure.

(s-)m-Dibrombenzoësäure. *Bildung.* Aus zweifach gebromter p-Amidobenzoësäure und Aethylnitrit (BEILSTEIN, GEITNER, A. 139, 4). Aus a-Nitro-m-Dibrombenzol (Schmelzp: 61°) mit alkoholischem Cyankalium bei 250° (RICHTER, *B.* 8, 1423). Durch Oxydation von (s-)m-Dibromtoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 967). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 209°. In Wasser sehr schwer löslich, äufserst leicht in Alkohol.

Salze: BEILSTEIN, GEITNER. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Im Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. In Wasser schwer löslich.

5. p-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1 : 2 : 5$) (?). *Bildung.* Aus α-Nitro-m-Brombenzoësäure (Schmelzp.: 250°) durch Austausch von NO_2 gegen Br (LAWRIE, *B.* 10, 1704). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 228°. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. In Wasser schwer lösliche Nadeln. — Nach diesen Angaben wäre die vorliegende Säure identisch mit der (a-)o-Dibrombenzoësäure (?).

Tribrombenzoësäuren $C_7H_3Br_3O_2 = C_6H_2Br_3.CO_2H$. 1. *Bildung.* Aus m-Brombenzoësäure mit Brom und Wasser bei 140—160° (REINECKE, *Z.* 1869, 110). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 234—235°. In siedendem Wasser kaum löslich. Geht bei längerem Erhitzen mit HCl und $KClO_3$, im Rohr, in Trichlorbenzoësäure über. Die Salze sind schwer löslich. Aus dem Silbersalz entsteht beim Behandeln mit Brom wieder Tribrombenzoësäure. Tribrombenzoësäure wird beim Schmelzen mit Kali nicht verändert. — $NH_4.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange, feine Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol.

2. Aus dreifachgebromter m-Amidobenzoësäure und Aethylnitrit (VOLLBRECHT, *B.* 10, 1708). — Nadeln. Schmelzp.: 186,5°. In Wasser schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Tafeln.

3. Aus β-Amido-m-Brombenzoësäure entsteht durch Austauschen von NH_2 gegen Br, neben Dibrombenzoësäure, auch eine Tribrombenzoësäure (LAWRIE, *B.* 10, 1705). — Nadeln. Schmelzp.: 178°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tafeln.

4. Aus (a-)o-Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 229°) durch Nitriren und Austauschen der NO_2-Gruppe gegen Brom (SMITH, *B.* 10, 1706). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. In Wasser kaum löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Leicht löslich.

Pentabrombenzoësäure $C_7HBr_5O_2 = C_6Br_5.CO_2H$. *Bildung.* Aus Tribrombenzoësäure und Brom oberhalb 200° (REINECKE, *Z.* 1869, 110). — Dünne Blättchen oder lange breite Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter geringer Bräunung bei 234—235°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in siedendem Benzol. Die Salze sind

schwer löslich. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen mit Natriumacetatlösung au bis 150°. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Schuppen.

Chlorbrombenzoësäuren $C_7H_4ClBrO_2 = C_6H_3ClBr.CO_2H$. m-Chlorbenzoësäure durch Brom leicht bromirt, o-Chlorbenzoësäure nicht. Leicht erfolgt aber die Substit beim Versetzen einer heifsen Lösung der chlorbenzoësauren Silbersalze mit Brom (PFE *B.* 5, 656).

1. o-Chlorbrombenzoësäure. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 151°. limirt unzersetzt. Löslich in 380 Thln. Wasser von 21°. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2$ Mikroskopische Prismen, in Wasser äufserst leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Concent kugelige Warzen.

2. m-Chlorbrombenzoësäure. Feine Nadeln. Löslich in 1080 Thln. Wasser 21°. Sublimirbar. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kugelige Warzen, sehr leicht löslich in Wasser.

Jodbenzoësäuren $C_7H_5JO_2 = C_6H_4J.CO_2H$. 1. o-Jodbenzoësäure. *Bild* Aus o-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GRIESS, *B.* 4, 521; RICH *B.* 4, 554). Aus m-Jodnitrobenzol und alkoholischem Cyankalium bei 200° (RICHTER). der Oxydation von o-Jodtoluol mit verdünnter Salpetersäure (KEKULÉ, *B.* 7, 1007 Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—157° (K.). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wa sehr schwer in kaltem. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Schm mit Kali Salicylsäure.

Salze: RICHTER. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse Nadeln. Sehr l löslich in Wasser.

2. m-Jodbenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Amidobenzoësäure durch Austausch NH_2 gegen J (GRIESS, *J.* 1859, 466). Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzoësäure mit 2 T Kaliumjodat und verd. Schwefelsäure im Rohr (PELTZER, *A.* 136, 201). — *Darstell* Man löst m-Amidobenzoësäure in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, setzt eine conc. kaliumlösung hinzu und leitet unter starkem Kochen salpetrige Säure ein (GROTHE, *J. pr* 18, 324). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 186—187° (HÜBNER, CU *A.* 135, 108); 185° (GRIESS, *B.* 4, 522). — Salze: CUNZE, HÜBNER. — $Na.\bar{A} + H_2O$ $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4JO_2$. Flüssig. (HÜBNER, CUNZE).

Nitril $C_6H_4J.CN$. *Bildung.* Aus dem Nitril der m-Amidobenzoësäure durch tausch von NH_2 gegen J (GRIESS, *B.* 2, 370). — Nadeln. Schmelzp.: 41°. Riecht Bittermandelöl.

3. p-Jodbenzoësäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Jodtoluol mit Ch säuregemisch (KÖRNER, *Z.* 1868, 327). — Blättchen. Schmelzp.: 250—251° (GLASS *B.* 8, 562); 256° (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 333).

Salze: GLASSNER. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A}$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhomb Tafeln, nicht sehr leicht löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, rhomb Tafeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nicht sehr leicht lösliche Würfel.

Methylester $CH_3.C_7H_4JO_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 114° (SCHMIDT, SCHU

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4JO_2$. Bleibt bei 0° flüssig (SCHMIDT, SCHULTZ).

Nitrobenzoësäuren $C_7H_5NO_4 = C_6H_4(NO_2).CO_2H$. 1. o-Nitrobenzoësäure. *dung.* Bei der Oxydation von o-Nitrozimmtsäure $C_9H_7(NO_2)O_2$ mit Chromsäuregem (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 134). Entsteht, neben m-Nitrobenzoësäure und p-Nitrobenzoësäure, beim Nitriren von Benzoësäure (GRIESS, *A.* 166, 129). — *Darstell* Ein inniges Gemisch von 1 Thle. Benzoësäure und 2 Thln. Salpeter wird allmählich in 3 Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) eingetragen (ERNST, *J.* 1860, 299). [L. LIEBERMANN 10, 862) räth, die Benzoësäure erst zu schmelzen, dann zu pulvern und 4 Thle. Schw säure anzuwenden, statt 3 Thle.]. Man erhitzt zuletzt, bis sich an der Oberfläche des Gemi eine ölige Schicht ansetzt. Nach dem Erkalten hebt man den festen Kuchen ab und des ihn so lange mit Wasser, als das Destillat auf Lackmus sauer reagirt, d. h. so lange noch Benzoësäure übergeht. Die rückständigen Säuren bindet man an Baryt und erhält zunächs Baryumsalz der m-Nitrobenzoësäure in Nadeln. Später folgen warzige Krystalle von gemis Salzen und zuletzt (bei langsamer Krystallisation) deutlichere Krystalle von o- und auch p-nitrobenzoësaurem Baryum. Das o-Salz ist honiggelb und schmeckt süfs (Unterschied p-Salz). o-Nitrobenzoësäure unterscheidet sich von der p-Säure (und auch von der m-S durch ihre viel gröfsere Löslichkeit in Wasser (WIDNMANN, *A.* 193, 204). — Beim Beha von Benzoësäure mit Salpeter und conc. Schwefelsäure werden, aufser m-Nitrobenzoësäure, 1 (vom Gewichte der angewandten Benzoësäure) o-Nitrobenzoësäure und 1,8% p-Nitrobenzo gebildet (GRIESS, *B.* 10, 1871). WIDNMANN erhielt gegen 25% o-Nitrobenzoësäure. — 2. kocht am Rückflusskühler 1 Thl. o-Nitrotoluol mit 3 Thln. $KMnO_4$, gelöst in 100 Thln. W Es kann ein rohes (p-nitrotoluolhaltiges) o-Nitrotoluol verwendet werden, und hat man dan

e gebildete p-Nitrobenzoësäure und etwas m-Säure von der o-Säure zu trennen (MONNET, REVERDIN, NÖLTING, *B.* 12, 443). — Trikline Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147° (WIDNMANN). Schmeckt intensiv süfs. Schmilzt nicht beim Erhitzen mit Wasser (W.). Verflüchtigt sich sehr langsam mit Wasserdämpfen. 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 0,11 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG). Spec. Gew. = 1,575 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Beim Kochen von o-Nitrobenzoësäure mit Chromsäuregemisch entsteht Essigsäure (W.). Liefert beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 260° (v-)o-Dibrombenzoësäure, wenig (a-)m-Dibrombenzoësäure und s-Tetrabrombenzol (CLAUS, LADE, *B.* 14, 1168).

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallisirt bei langsamem Verdunsten in gelben, triklinen Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Schmeckt süfs. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4(NO_2)O_2$. Trikline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). Schmelzp.: 30°.

Chlorid $C_7H_4(NO_2)O.Cl$. Gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Siedet nicht unzersetzt (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 12, 351), selbst im Vacuum (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1943).

Cyanid $C_7H_4(NO_2)O.CN$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und AgCy bei 100° (CLAISEN, SHADWELL). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54°.

Amid $C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. Kurze Nadeln. Schmelzp.: 167° (B., K.); 174° (BAERTHLEIN, *B.* 10, 1713). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Dinitranilid $C_{13}H_9N_4O_7 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben 2 isomeren bei 202 und 212° schmelzenden Verbindungen, beim Nitriren von Benzoë-m-Nitranilid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(NO_2)$ (SCHWARTZ, *B.* 10, 1708). — Schmelzp.: 178°. Läfst sich in o-Nitrobenzoësäure und ein bei 175° schmelzendes Dinitranilin spalten.

Nitril $C_6H_4(NO_2).CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (BAERTHLEIN). — Nadeln. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in kochendem Wasser.

2. m-Nitrobenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln der Benzoësäure mit Salpetersäure (MULDER, *A.* 34, 297) oder besser mit einem Gemenge von Salpeter und conc. Schwefelsäure (GERLAND, *A.* 91, 186). Beim Kochen von Nitrohippursäure mit Salzsäure (BERTAGNINI, *A.* 78, 104). — *Darstellung.* Siehe o-Nitrobenzoësäure. — Blättchen (aus Wasser); monokline Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 140—141° (NAUMANN, *A.* 133, 205; WIDNMANN, *A.* 193, 214). Spec. Gew. = 1,494 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 0,235 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 136). Schmilzt unter heifsem Wasser zu einem Oel. Beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch entsteht etwas Essigsäure (WIDNMANN). — Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Nitrohippursäure über (BERTAGNINI).

Salze: MULDER; SOKOLOW, *J.* 1864, 343. — $NH_4.C_7H_4(NO_2)O_2.C_7H_5(NO_2)O_2$. — $Na.\bar{A}$. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Chlorjod entstehen Jodnitrobenzol und CO_2 (SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD, *J.* 1862, 251). — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. 1 Thl. löst sich in 7 Thln. kaltem Wasser und in 0,5 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich in 30 Thln. kaltem Wasser und in 18 Thln. bei 100° (S.). — Doppelsalz mit Calciumbenzoat. $C_7H_5O_2.Ca.C_7H_4(NO_2)O_2 + 3H_2O$ (SALKOWSKI, *B.* 10, 1258). — $Sr.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (M). Hält $4H_2O$. Nadeln (SALKOWSKI, *B.* 10, 1259). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glänzende Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 265 Thln. kalten Wassers und in 19 Thln. Wasser bei 100° (S.). Die kaltgesättigte, wässrige Lösung des Salzes wird durch Salpetersäure nicht gefällt (Unterschied von p- und o-nitrobenzoësaurem Baryum (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 136). — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (M.). Hält $4H_2O$; 1 Thl. löst sich in 63 Thln. kaltem Wasser und in 13 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Cd.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Pb.\bar{A}_2$. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Fe.\bar{A}_3$. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_7H_4(NO_2)O_2$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 70°. Siedep.: 279° (CHANCEL, *A.* 72, 275).

Aethylester $C_9H_9NO_4 = C_2H_5.C_7H_4(NO_2)O_2$. Monokline Säulen (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). Schmelzp.: 47° (E. KOPP, *J.* 1847/48, 737); 42° (CHANCEL, *A.* 72, 275). Siedep.: 296° (K.); 298° (CH.). Zerfällt mit Brom bei 170—200° in Nitrobenzoësäure und gebromtes Bromäthyl (NAUMANN, *A.* 133, 202).

Dibromphenylester und **Dinitrophenylester** — s. S. 1092.

Chlorid $C_7H_4(NO_2)O.Cl$. Wird zunächst als Oel erhalten (CAHOURS, *A. ch.* [3] 23, 339). Erstarrt bei niederer Temperatur und bildet dann Krystalle. Schmelzp.: 35°; Siedep.: 275—278° (HUGH, *B.* 7, 1267). Schmelzp.: 33—34°; siedet nur im Vacuum unzersetzt bei 183—184° (bei 50—55 mm) (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1943).

Cyanid $C_7H_4(NO_2)O.CN$. *Darstellung.* Durch Destillation des Chlorids $C_7H_4(NO_2)O.Cl$ über Cyansilber (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1943). Ensteht in kleiner Menge, neben viel Nitrobenzoësäure, beim Eintragen von Salpeter in eine stark gekühlte Lösung von Benzoyl-

cyanid in Vitriolöl (THOMPSON, *B.* 14, 1186). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 230– bei 142—147 mm. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Mischbar mit A Aether, Benzol. Löst sich in conc. Kalilauge unter Bildung von Nitrobenzoësäu KCy. Löst sich in rauchender Salzsäure unter Bildung von Nitrobenzoylameise amid $C_6H_4(NO_2).CO.CO.NH_2$.

Anhydrid $C_{14}H_8N_2O_7 = [C_7H_4(NO_2)O]_2O$. Fest. In siedendem Alkohol oder fast unlöslich. Wird durch Wasser rasch in Nitrobenzoësäure übergeführt (GER *A.* 87, 158).

Essignitrobenzoëanhydrid $C_9H_7NO_5 = C_2H_3O.O.C_7H_4(NO_2)O$. *Bildung.* nitrobenzoësaurem Silber und Chloracetyl (L. LIEBERMANN, *B.* 10, 863). — Lange P Schmelzp.: 130—132°. Explodirt bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, und heifsem Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, zerfällt abe starke Säuren in Essigsäure und Nitrobenzoësäure. L. hält den Körper für ei basische Säure und nicht für ein Anhydrid. Beim Neutralisiren der wässrigen mit Bleioxyd erhielt er ein in Nadeln krystallisirendes Salz $Pb(C_9H_6NO_5)_2 + 2H$,

Benzoënitrobenzoëanhydrid $C_{14}H_9NO_5 = C_7H_5O.O.C_7H_4(NO_2)O$. *Bildun* Chlorbenzoyl und Natriumbenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 158). — Krystallinisch.

m-Nitrobenzoylsuperoxyd $C_{14}H_8N_2O_8 = [C_6H_4(NO_2).CO]_2O_2$. *Bildung.* Lösen von Benzoylsuperoxyd in rauchender Salpetersäure (BRODIE, *J.* 1863, 3 Hellgelbe Flocken (aus CS_2).

Amid $C_7H_6N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amn nitrobenzoat (FIELD, *A.* 65, 54), wobei aber zuweilen Explosion erfolgt. Au benzoësäureäthylester und Ammoniak (CHANCEL, *J.* 1849, 327). — *Darstellun* Nitrobenzoylchlorid $C_7H_4(NO_2)O.Cl$ und Ammoniak (REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* 13 — Nadeln. Schmelzp.: 140—142° (B., R.).

Anilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitz m-Nitrobenzoësäure mit Anilin auf 100—120° (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, sehr schwer in kaltem Wasser. Sublimirbar.

m-Nitranilid $C_{13}H_9N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus benzoylchlorid und m-Nitranilin (in ätherischer Lösung) (HUGH, *B.* 7, 1268). — (aus Amylalkohol). Schmelzp.: 187°. Un öslich in kaltem Wasser und Aether. in heifsem Wasser (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, 37).

Dinitranilid $C_{13}H_8N_4O_7 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim von Benzoë-p-Nitranilid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(NO_2)$ oder von Benzoë-o-Nitranilid (SCH *B.* 10, 1708). — Schmelzp.: 165°. Zerfällt beim Spalten in m-Nitrobenzoësäu (a-)m-Dinitranilin (Schmelzp.: 175°).

p-Toluid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_4(CH_3)$. Nadeln. Schmelzp (SCHACK, *B.* 10, 1712). Giebt beim Nitriren

Nitro-p-Toluid $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_3(NO_2)(CH_3)$. Lange, gelbe Schmelzp.: 188,5°. Kann leicht in m-Nitrobenzoësäure und m-Nitro-p-Toluidin (Sch 114°) gespalten werden.

Mesidid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. Prismen. Schmelzp (SCHACK, *B.* 10, 1711).

Nitromesidid $C_{16}H_{15}N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H(NO_2)(CH_3)_3$. *Bildung.* E neben m-Nitrobenzoëdinitromesidid, beim Nitriren von Nitrobenzoëmesidid (SCHA Krystalle. Schmelzp.: 207°. Zerfällt mit Salzsäure bei 150° in m-Nitrobenzoësä Nitromesidin.

Dinitromesidid $C_{16}H_{14}N_4O_7 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$. *Bildu* m-Nitrobenzoënitromesidid. — Nadeln. Schmelzp.: 307°.

m-Nitrobenzoylharnstoff $C_8H_7NO_4 = NH_2.CO.NH.C_7H_4(NO_2)O$. *Bildun* Harnstoff und m-Nitrobenzoylchlorid (GRIESS, *B.* 8, 222). — Sehr schwer löslich bische Blättchen.

m-Nitrobenzamid und Oenanthol. **Oenanthylidennitrobenzamid** C_{21} $= C_6H_{13}.CH[NH.C_7H_4(NO_2)O]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oenanthol C_7H Nitrobenzamid (MEDICUS, *A.* 157, 47). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 170°. Unl Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Leicht löslich in siedendem Alkohol, s kochendem Aether. Wird beim Kochen mit conc. Kalilauge nicht verändert, zerf durch Kochen mit Salzsäure leicht in Oenanthol und Nitrobenzamid.

m-Nitrobenzonitril $C_6H_4(NO_2).CN$. *Bildung.* Beim Nitriren von Be (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 336; vrgl. GERLAND, *Grh.* 3, 130). Beim Behan Nitrobenzamid mit PCl_5 (B., K.) oder mit P_2O_5 (ENGLER, *A.* 149, 297). — Schmelzp.: 115° (E.; FRICKE, *B.* 7, 1321), 117—118° (B., K.). Schwer l Wasser, leicht in Alkohol. Geht durch Zinn und Salzsäure sofort in Amidoben

in heißem Alkohol viel leichter als in kaltem. Geht durch Nitriren in (a-)m-oësäure über. Liefert beim Erhitzen mit Brom auf 270—290° p-Brombenzoë-brombenzol (Schmelzp.: 160°) und daneben wenig Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: p-Dibrombenzol (HALBERSTADT, *B.* 14, 907). — **Salze**: WILBRAND, BEIL-SOKOLOW, *J.* 1864, 343.

$+ 2H_2O$. Blätter. — Na.Ā $+ 3H_2O$. Trikline Krystalle (BILFINGER, *A.* 135, 154). H_2O. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser und in 0,5 Thln. Wasser bei 100° (S.). — Das ısalz krystallisirt triklin (MÜGGE, *J.* 1879, 678). — Ca.$Ā_2 + 8H_2O$ (W., B.). Nadeln. 2 Thln. kaltem Wasser und in 12 Thln. Wasser bei 100° (S.). — Ba.$Ā_2 + 5H_2O$. iulen. (Monokline Krystalle, BÜCKING, HAUSHOFER, *A.* 193, 212). Löslich in kaltem Wasser und in 8 Thln. Wasser von 100° (S.); — $Ba(C_7H_4.NO_2.O_2)_2$ + , (SALKOWSKJ, *B.* 9, 25). — Zn.$Ā_2 + 2H_2O$. Löslich in 135 Thln. kaltem Wasser hln. Wasser bei 100° (S.). — Pb.$Ā_2$ (GLÉNARD, BOUDAULT, *Gm.* 6, 396; FISCHER). salze mit benzoësauren Salzen: SALKOWSKI. — $C_7H_5O_2.Ca.C_7H_4(NO_2)O_2 + 3H_2O$ 8). — $C_7H_5O_2Sr.C_7H_4(NO_2)O_2 + H_2O$. Kleine Drusen (*B.* 10, 1258). — $C_7H_5O_2$. ,)O_2. Drusen (*B.* 9, 24).

lester $CH_3.C_7H_4(NO_2)O_2$. Blättchen. Schmelzp.: 96° (BEILSTEIN, WILBRAND).

lester $C_2H_5.C_7H_4(NO_2)O_2$. Trikline Krystalle. (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). 57° (B., W.).

$C_7H_6N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 197—198°. In Wasser lich als m-Nitrobenzamid (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 143).

$C_6H_4(NO_2).CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (ENGLER, *A.* 149, 298). n (aus Alkohol). Schmelzp.: 139° (E.); 147° (FRICKE, *B.* 7, 1322). Wenig Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

obenzoësäuren $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$. Die Constitution der Dinitro-n ergiebt sich: 1) aus ihrer Bildungsweise aus den Mononitrobenzoësäuren und dass man sie durch Reduktion in Diamidobenzoësäuren überführt und Letztere aryt glüht. Die Diamidobenzoësäuren zerfallen hierbei in CO_2 und ein Phe-ı $C_6H_4(NH_2)_2$, dessen Struktur bekannt ist. — Beim Nitriren von m-Nitro-entsteht nur **eine** Dinitrosäure, beim Nitriren von o-Nitrobenzoësäure aber **rei** Dinitrobenzoësäuren.

Dinitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Entsteht, ı-Dinitrobenzoësäure, beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Salpeter-re (1 Vol. HNO_3, 2 Vol. H_2SO_4) im Rohr (CLAUS, HALBERSTADT, *B.* 13,

in (s-)m-Diamidobenzoësäure übergeführt. Mit Natriumamalgam entsteht Diazoxybenzoësäure $C_6H_3(N_2O).CO_2H$.

Salze: MURETOW. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Warzen. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln. In Wasser schwer löslich als das Silbersalz der m-Nitrobenzoësäure. Verpufft heftig beim Erhitzen.

Aethylester $C_9H_8N_2O_6 = C_2H_5.C_7H_3(NO_2)_2O_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 223). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem (VOIT, *A.* 99, 105). 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen bei 13° 0,562 Th. Ester (B., K.).

Amid $C_7H_5N_3O_5 = C_7H_3(NO_2)_2O.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 183° (VOIT), 177° (MURETOW).

3. (a-)m-Dinitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei wöchentlichem Digeriren von (a-)m-Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure im bei 100° (TIEMANN, JUDSON, *B.* 3, 223). Entsteht, neben 2 isomeren Säuren, beim handeln von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS, *B.* 7, 1225). Erwärmen von p-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (HÜBNER, STROMEYER 13, 461). — Lange Nadeln oder grofse, rhombische Tafeln oder Prismen (beim langs Verdunsten aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, Benzol. 100 Thle. Wasser lösen 25° 1,849 Thle. Säure (CLAUS, HALBERSTADT, *B.* 13, 816). Schmeckt sehr bitter. Schm 179°. Sublimirbar. Schmilzt unter kochendem Wasser. Zerfällt beim Behandeln Zinn und Salzsäure in CO_2 und m-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$. — $Mg.\bar{A}_2 + 9H_2O$ ST.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (?). Nadeln (H., ST.); hält $2H_2O$ (CLAUS, HALBERSTADT). — $+ 3H_2O$. Rhombische oder sechsseitige Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser Alkohol.

4. (v-)m-Dinitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Ent neben Styphninsäure $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ und zwei isomeren Dinitrobenzoësäuren, beim Ni von o-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 7, 1225). — *Darstellung.* Man trägt in 10 Thle. gelinde erwärmten Mischung (gleicher Mengen) rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure mählich 1 Thl. o-Nitrobenzoësäure ein, hält 15 Min. lang in gelindem Sieden und fäl Wasser. Nach 3—4 wöchentlichem Stehen filtrirt man die Säuren ab und bindet sie an Zunächst krystallisirt das Baryumsalz der Styphninsäure, dann jenes der p-Dinitrobenzoë hierauf dasjenige der (a-)m-Dinitrosäure und zuletzt das der (v-)m-Dinitrobenzoësäure (Gı

Nadeln. Schmelzp.: 202°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und m-Dinitrob Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entstehen sofort CO_2 und m-Phenylend In kochendem Wasser reichlich löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Entwickelt ob 130° m-Dinitrobenzol. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

5. p-Dinitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim Beh von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS) [s. (v-)m-Dinitrobenzoë — Scheidet sich aus der heifsen, wässrigen Lösung ölig ab und erstarrt allmählich zu förmigen Krystallen. Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung ent Prismen. Schmelzp.: 177°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in k Wird von Zinn und Salzsäure zu p-Diamidobenzoësäure reducirt. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. seitige, längliche Blättchen. In heifsem Wasser schwer löslich, sehr schwer in kaltem.

Trinitrobenzoësäure $C_7H_3N_3O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.CO_2H$ ($CO_2H : NO_2 : NO_2 : NO_2$ 2 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Bei zweiwöchentlichem Erhitzen von Trinitrotoluol mit rau der Salpetersäure im Rohr auf 100° (TIEMANN, JUDSON, *B.* 3, 224). — Grofse, rhom Krystalle (aus Wasser) (FRIEDLÄNDER, *J.* 1877, 742). Schmelzp.: 190°. Sublimirb Ag.A. Röthliche Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Chlornitrobenzoësäuren $C_7H_4ClNO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).CO_2H$. 1. o-Chlor-m-N benzoësäure ($CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 3$ [oder 5]). *Bildung.* Beim Nitriren von o- benzoësäure (HÜBNER, *Z.* 1866, 614). Aus Nitrosalicylsäure und PCl_5 (?) (HÜBNE Lange Nadeln. Schmelzp.: 164—165°. Ziemlich löslich. Geht durch Reduktion in amidobenzoësäure und zuletzt in m-Amidobenzoësäure über (HÜBNER, BIEDERMA 147, 263). — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Ziemlich schw liche, spitze Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, ziemlich lösliche Nadeln.

Aethylester $C_9H_8ClNO_4 = C_2H_5.C_7H_3Cl(NO_2)O_2$. Schmelzp.: 28—29° (HÜBN

Nitril $C_6H_3Cl(NO_2).CN$. *Bildung.* Durch Auflösen von o-Chlorbenzonitril in Sa schwefelsäure (HENRY, *B.* 2, 493). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem.

2. m-Chlor-o-Nitrobenzoësäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Chlorb säure mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *Z.* 1866, 614; *B.* 6, 175). — Schm 136°. Beim Ersatz der NO_2-Gruppe durch OH entsteht Chlorsalicylsäure.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Cl(NO_2)O_2$. Schmelzp.: 282° (CUNZE, HÜBNER, *A.* 13

.-Chlornitrobenzoësäure. Nach HÜBNER und WEISS (*B.* 6, 175) entsteht n von m-Chlorbenzoësäure eine m-Chlor-o-Nitrobenzoësäure (Schmelzp.: 136°). älteren Angabe (*Z.* 1866, 614) sollen aber hierbei zwei isomere Säuren ent- denen die in Wasser schwerer lösliche bei 225—230° schmilzt und die leichter 136°. Von der bei 225—230° schmelzenden Säure wurden folgende Salze Ca.$\bar{A}_2$ + H_2O. Schwer löslich. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln. :ht ist mit dieser Säure diejenige Chlornitrobenzoësäure identisch, welche rmen von o-Dichlorbenzoësäure (Schmelzp.: 201°) mit Salpeterschwefelsäure :ILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 230). — Das Baryumsalz dieser Säure war $)_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$.

-Chlor-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Aus obenzoësäure wird durch partielle Reduktion m-Amidonitrobenzoësäure darge- lann in Letzterer die NH_2-Gruppe gegen Chlor ausgetauscht (HÜBNER, *B.* 10, :leine Nadeln. Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in Wasser.

lor-p-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim on m-Chlor-p-Nitrotoluol mit alkalischer Chamäleonlösung (WACHENDORFF,). — Schmelzp.: 136—137°. In Wasser leicht löslich.

lor-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 4 : 3$). *Bildung.* Durch ı p-Chlorbenzoësäure oder beim Oxydiren von p-Chlor-m-Nitrotoluol (HÜBNER, 5). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 178—180°. In kaltem Wasser wenig löslich, · in heifsem. Geht durch Reduktion in Chloramidobenzoësäure und dann obenzoësäure über (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 258). — Mg.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. $4H_2O$. Kleine, schwer lösliche Nadeln. — Ag.$\bar{A}$.

lester $C_2H_5.C_7H_3Cl(NO_2)O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 58° (HÜBNER).

ornitrobenzoësäure $C_7H_2Cl_3NO_4 = C_6HCl_3(NO_2).CO_2H(CO_2H : Cl_3 : NO_2 =$ 3). *Bildung.* Beim Behandeln von s-Trichlorbenzoësäure mit Salpeter- e (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 239). — Kleine Nadeln (aus Wasser). 220°. In kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem. — Ca.$\bar{A}_2$ Kurze Nadeln. In kochendem Wasser ziemlich schwer löslich. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. er, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem.

ıitrobenzoësäuren $C_7H_4BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).CO_2H$. 1. o-Bromnitro- ıre ($CO_2H : Br : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Durch Auflösen von o-Brombenzoë- lter, rauchender Salpetersäure (BURGHARD, *B.* 8, 560). — Lange Nadeln (aus :hmelzp.: 177—178° (B.); 179—180° (RAHLIS, *A.* 198, 109). Sublimirt unzer- altem Wasser etwas löslich. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak eils in p-Nitranilin, theils in (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure umgewandelt (R.). $5^1/_2H_2O$. Nadeln (R.).

lester $C_2H_5.C_7H_3Br(NO_2)O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 65—66° (R.).

-Brom-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : Br = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Ent- iner Menge, neben der β-Säure, beim Auflösen der m-Brombenzoësäure in hender Salpetersäure (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 234). — *Darstellung.* beide Säuren durch Umkrystallisiren aus Wasser: die α-Säure ist darin bedeutend lich; oder man bindet an Natron und erhält dann zunächst das Natriumsalz der β- NER, PETERMANN, *A.* 149, 132). — Grofse, monokline Krystalle (aus Aether). 250° (H., P.). Geht durch Reduktion schliefslich in m-Amidobenzoësäure über Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. — Mg.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. — $_2$O. Blättchen.

lester $C_2H_5.C_7H_3Br(NO_2)O_2$. Lange, monokline Säulen. Schmelzp.: 80°.

Brom-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Br : NO_2 = 1 : 3 : 6$). *Bildung* und *ng.* S. α-m-Brom-o-Nitrobenzoësäure. — Monokline Säulen. Schmelzp.: HÜBNER, PETERMANN). Geht durch Reduktion in o-Amidobenzoësäure über. HÜBNER, PHILIPP, OHLY. — Na.$\bar{A}$ + $2^1/_2H_2O$. Grofse, vierseitige Tafeln. —). Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — Mg.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. ystallisirt auch wasserfrei in asbestartigen Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$. Lange Nadeln. — u.$\bar{A}_2$. Kleine, grünliche Krystalle. — Ag.$\bar{A}$.

lester $C_2H_5.C_7H_3Br(NO_2)O_2$. Grofse, monokline Säulen. Schmelzp.: 55°.

m-m-Nitrobenzoësäure. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Brombenzoë- uchender Salpetersäure; beim Oxydiren von p-Brom-m-Nitrotoluol (HÜBNER, HLY, *A.* 143, 248). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 199°. Sublimirt in Nadeln. lich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol. Geht durch in m-Amidobenzoësäure über (RAVEILL, *B.* 10, 1707). — Salze: H., P., O. $6H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — Ag.$\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Br(NO_2)O_2$. Monokline Säulen. Schmelzp.: 74°.

Dibromnitrobenzoësäuren $C_7H_3Br_2NO_4 = C_6H_2Br_2(NO_2).CO_2H$. 1. Säure gewöhnlicher Dibrombenzoësäure. *Bildung.* Beim Auflösen von Dibrombe säure (Schmelzp.: 223—227°) in rauchender Salpetersäure und Abdampfen der Lösung Wasserbade. Zur Reinigung bindet man die Säure an Natron und krystallisirt Natriumsalz um (ANGERSTEIN, *A.* 158, 13). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 1 Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch Reduktion in Dibromamidobenzoë (Schmelzp.: 196°) und dann in o-Amidobenzoësäure übergeführt. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. I tallisirt aus concentrirter Lösung in Blättchen, aus verdünnter, in langen, feinen Nadeln $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln.

2. Säure aus o-Dibrombenzoësäure. Schmelzp.: 162°. Geht bei der Redul in Dibrom-o-Amidobenzoësäure (Schmelzp.: 225°) über (SMITH, *B.* 10, 1706).

Jodnitrobenzoësäuren $C_7H_4JNO_4 = C_6H_3J(NO_2).CO_2H$. 1. m-Jodnitrobenzoësäuren. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpeter entstehen 3 Jodnitrobenzoësäuren, die man durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Bar salze trennt. Die α- und β-Säure gehören der o-Reihe an; die γ-Säure entsteht in klei Menge (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 324).

α-Säure. Schmelzp.: 235° (vrgl. HÜBNER, CUNZE, *A.* 135, 111). Schwer lösli salzsäurehaltigem Wasser. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. I gelbe Blätter. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3J(NO_2)O_2$. Schmelzp.: 84°.

β-Säure. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — NH H_2O. — $Li.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — Sr. $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3J(NO_2)O_2$. Große, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 64°. Sehr löslich in Alkohol.

γ-Säure. Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — Ca $3^1/_2H_2O$. Gelbe Blättchen. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Blättchen.

2. p-Jod-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : J = 1:3:4$). *Bildung.* Bei triren von p-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure (GLASSNER, *B.* 8, 562). — löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 210°. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Se gelbe Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Säulen. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe, leicht l Nadeln.

Amidobenzoësäuren $C_7H_7NO_2 = NH_2.C_6H_4.CO_2H$. Die Amidosäuren de matischen Reihe können nicht wie jene der Fettreihe durch Behandeln der halog stituirten Säuren mit Ammoniak dargestellt werden. Chlor-, Brom- oder Jodbenz widerstehen der Einwirkung von Ammoniak. Dafür bietet die Reduktion der Nitro ein bequemes Mittel dar, um Amidosäuren zu bereiten. Letztere sind fest, reich Wasser löslich, verbinden sich mit Basen und Mineralsäuren, aber nicht mit Ess (Abscheidung der Amidosäuren aus Salzen). Sie sind im Allgemeinen viel reaktions als die Amidosäuren der Fettreihe. Mit Bromwasser erzeugen sie sofort Bromsubstit produkte, die durch den Eintritt des Broms an basischen Eigenschaften eingebüßt Beim Glühen mit Baryumoxyd zerfallen sie in CO_2 und Basen $C_nH_{2n-5}N$. Gegen sal Säure verhalten sie sich wie das Anilin und dessen Homologe. Auch gegen Körper stimmt das Verhalten der Amidosäuren mit jenem des Anilins überein. So man aus m-Amidobenzoësäure, Jodmethyl und Kali das Jodür $CO_2H.C_6H_4.N(CH_3)_3$ Wasserstoff der NH_2-Gruppe in den Amidosäuren kann auch durch Säureradikale ve werden. Beim Kochen von Amidobenzoësäure mit Schwefelkohlenstoff und Alkoh ein Thioharnstoff $(CO_2H.C_6H_4.NH)_2.CS$ gebildet. — Cyan addirt sich direkt an säuren. Operirt man in wässrigen Lösungen, so lagert sich 1 Mol. Cyan (C (1 Mol.) Amidobenzoësäure an. Verwendet man alkoholische Lösungen, so i die Elemente des Alkohols an der Reaktion Theil.

1. o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure). *Bildung.* Beim Kochen von mit Kalilauge (FRITZSCHE, *A.* 39, 83). Beim Reduciren von α- oder β-m-Brom-o- benzoësäure mit Natriumamalgam (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 133). Bei der Red von o-Nitrobenzoësäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 138). Beim Kochen von P hydroxylamin mit Alkohol und (1 Mol.) Kali (COHN, *A.* 205, 302). $N.C_8H_4O_2.HO$ - $= CO_2 + C_7H_7NO_2$. Acetyl-o-Amidobenzoësäure entsteht bei der Oxydation von c toluid $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3$ mit $KMnO_4$ (BEDSON, *Soc.* 37, 752). — *Darstellung.* reducirt o-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, fällt aus der Lösung das Zinn

rstoff, verdunstet die Lösung zur Trockne, versetzt den Rückstand mit Ammoniak lischen Reaktion und säuert dann mit Essigsäure an. Die meiste Anthranilsäure ann aus. Den Rest gewinnt man durch Fällen der Lösung mit Kupferacetat und Niederschlages mit Schwefelwasserstoff.

digo. Man kocht 9—10 Stunden lang 400 g feingeriebenen Indigo mit 4000 g Kalilauge, unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Zugabe kleiner Mengen Braunsteins (LIEBIG, *A.* 39, 91). Die Lösung neutralisirt man genau mit Schwefel- ıt das meiste Kaliumsulfat durch Krystallisation und verdunstet die Lösung zur ·ch Alkohol wird das anthranilsaure Kalium dem Rückstande entzogen, der Alkohol e Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit Kupferacetat gefällt (HÜBNER, PETER- lättchen. Beim langsamen Verdunsten entstehen rhombische Krystalle (HAUS- 93, 233). Schmelzp.: 144—145°. Sublimirt unzersetzt. In Wasser und ıt löslich. Die wässrige Lösung schillert blau und schmeckt süfs. Wird von Säure in Salicylsäure übergeführt (GERLAND, *A.* 86, 147). Zerfällt beim nit Natriumamalgam in NH_3 und Benzoësäure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$ *A.* 52, 65).

HÜBNER, PETERMANN; — Verbindungen mit Säuren: KUBEL, *A.* 102, $NO_2.HCl$. Feine Nadeln (K.); Schmelzp.: 191° (H., P.). — $C_7H_7NO_2.HNO_3$. Grofse $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 188° (H., P.). Krystallisirt aus H_2O (H., P.). — Oxalat $(C_7H_7NO_2)_2.C_2H_2O_4$. Schuppen. — $Ba(C_7H_6NO_2)_2$. Platte leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Leicht löslich in warmem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellgrüner Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

obenzonitril $NH_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus dem Nitril der o-Nitrobenzoë- nn und Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist (BAERTHLEIN, *B.* 10, 1714). Nadeln. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

o-**Amidobenzoësäure** $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei n von o-Acettoluid (BEDSON, *Soc.* 37, 752) oder Methylketol $C_6H_4\langle{CH \atop NH}\rangle C.CH_3$?. 14, 885) mit $KMnO_4$. Aus o-Amidobenzoësäure und Essigsäureanhydrid — *Darstellung.* Man oxydirt o-Acettoluid mit einer Lösung von (2 Mol.) $KMnO_4$ r haltend), unter Zusatz von etwas Essigsäure. Die filtrirte Lösung wird mit HCl ON). — Lange, flache, rhombische Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 179—180°. h in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in heifsem Alkohol und Eis- von Salzsäure leicht gespalten. Liefert kein Platindoppelsalz. Mit PCl_5 e Chloride der Mono- und Dichloracetylamidobenzoësäure. — $Pb(C_9H_8NO_3)_2$. derschlag. Wenig löslich in kochendem Wasser; löslich in Eisessig. — $Ag.\bar{A}$. krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

l-o-**Amidobenzoësäure** $C_{11}H_{11}NO_4 = N(C_2H_3O)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* n von o-Amidobenzoësäure mit Essigsäureanhydrid (BEDSON). — Farblose chmelzp.: 220°. — $Ag.C_{11}H_{10}NO_4$. Käsiger Niederschlag.

etyl-o-**Amidobenzoësäure** $C_9H_8ClNO_3 = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bil-* Acetyl-o-Amidobenzoësäure und PCl_5 (JACKSON, *B.* 14, 888). — Warzen.

acetyl-o-**Amidobenzoësäure** $C_9H_7Cl_2NO_3 = CHCl_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. us Acetyl-o-Amidobenzoësäure und (2 Mol.) PCl_5 und Behandeln des Produktes (JACKSON). — Gelbliche Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt gegen ure spaltet erst bei 160° o-Amidobenzoësäure ab. — $Ag.C_9H_6Cl_2NO_3$. Käsiger, nisch werdender Niederschlag.

obenzoësäure und Brenztraubensäure (BÖTTINGER, *A.* 188, 340). Beim hmelzen beider Körper tritt eine sehr heftige Reaktion ein, unter Entwicklung an erhält eine gelbe pulvrige Säure $C_{10}H_9NO_4$ (?), die sich nicht in Wasser löst. Bei 135° verliert sie Kohlensäure. Das Baryumsalz entspricht der $_{10}H_7NO_4$.

l-o-**Amidobenzoësäure** $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus oësäure und Chlorbenzoyl; durch Oxydation von Benzoyl-o-Toluid C_7H_5O. I_3) mit einer schwach alkalischen Chamäleonlösung (BRÜCKNER, *A.* 205, 130). adeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. — $Na.C_{14}H_{10}NO_3 + 4H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. n; schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ und $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ ähneln dem t.

dobenzoësäure (Benzaminsäure). *Bildung.* Bei der Reduktion von oësäure mit Schwefelammonium (ZININ, *Berzelius Jahresb.* 26, 450), mit nd Eisen (SCHIFF, *A.* 101, 94) oder mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN,

WILBRAND, *A.* 128, 265). Aus Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure (FAUST, *A.* 16[illegible] 61). — *Darstellung.* Man löst m-Nitrobenzoësäure in überschüssigem Ammoniak, sättigt die Lösung, in der Wärme, mit Schwefelwasserstoff, filtrirt vom gefällten Schwefel ab und verdampft das Filtrat im Wasserbade. Den Rückstand säuert man mit Essigsäure an (GERLAND, *A.* 91, 188). — Röthliche Krystallwarzen. Schmelzp.: 174° (WIDNMANN, *A.* 193, 2[illegible]) Spec. Gew. = 1,5105 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schmeckt süfs. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und noch leichter in Alkohol und Aether. Die wässrigen Lösungen der Säure und ihrer Salze bräunen sich rasch an der Luft. Zerfällt beim Glühen mit Aetzkali in CO_2, NH_3 und etwas Anilin (GERLAND, *A.* 86, 155). Beim Kochen mit Wasser und Braunstein, beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung oder beim Behandeln mit Chamäleonlösung wird Benzoësäure gebildet (GERLAND). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (ERLENMEYER, *J.* 1861, 404). Brom erzeugt Tribromamidobenzoësäure. Rauchende Salpetersäure bildet Trinitrooxybenzoësäure. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 180—200° in Toluidin über (ROSENSTIEHL, *Z.* 1869, 471). Beim Behandeln mit PCl_5 entsteht eine Säure $C_7H_6NO_2$; beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 200° entsteht ein Anhydrid (?) $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (HARBORDT, *A.* 123, 290).

Salze: CAHOURS, *A. ch.* [3] 53, 322; VOIT, *A.* 99, 102. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Prismen, wenig löslich in Salzsäure, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (C.). — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (C.) — $(C_7H_7NO_2.HCl).SnCl_2$. Krystallblätter (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* 128, 265). — $C_7H_7NO_2.HBr$ (C.). — $C_7H_7NO_2.HNO_3$. Blättchen (GERLAND, *A.* 86, 152). — $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Schmilzt bei 225° u. wasserfrei bei 230° (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 147, 263). — $C_7H_7NO_2.H_3PO_4$. *Bildung.* Man erwärmt m-Amidobenzoësäure mit PCl_5 und kocht das Produkt mit Wasser aus. Hierbei geht das Phosphat in Lösung, und eine unlösliche Säure $C_7H_5NO_2$ (?) bleibt zurück (HARBORDT, *A.* 123, 290). — Lange Nadeln, sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

$Na.C_7H_6NO_2$ (bei 100°) (V.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (V.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser leicht löslich (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 147, 269). — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (V.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr löslich in Wasser, sehr schwer in starkem Alkohol (H., P.). — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Körniger Niederschlag (FOSTER, *A.* 117, 166). — $Pb.\bar{A}_2$. Schwer lösliche Nadeln (H., P.). — Cu. Grünes, sehr schwer lösliches Pulver (H., P.). — $Ag.\bar{A}$ (CHANCEL, *J.* 1849, 360).

Methylester $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_7H_6NO_2$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzoësäuremethylester mit Schwefelammonium (CHANCEL, *J.* 1850, 419). — Oel, schwerer als Wasser. Verbindet sich mit Säuren (CAHOURS).

Aethylester $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5.C_7H_6NO_2$. Schweres Oel (CHANCEL). — $C_7H_6(C_2H_5)$... $C_2H_5.HCl$ (CAHOURS); — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_9H_{11}NO_2.HNO_3$. Dünne Prismen (C.)

m-Amidobenzoësäureanhydrid (?) $C_{14}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Amidobenzoësäure im trocknen Salzsäurestrome auf 200° (HARBORDT, *A.* 123, 290). Graues Pulver, unlöslich in Wasser, Kalilauge, conc. Salzsäure. Löslich in conc. Schwefelsäure, daraus durch Wasser fällbar.

m-Amidobenzoësäureamid $C_7H_8N_2O + H_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2 + H_2O$. *Bildung.* Man versetzt eine siedend heifse wässrige Lösung von m-Nitrobenzamid mit wässrigem Schwefelammonium (CHANCEL, *J.* 1849, 358). — Grofse, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 75° (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 142). Zerfällt beim Kochen mit Kali in Ammoniak und m-Amidobenzoësäure. Einsäurige Base.

Salze: CHANCEL. — $C_7H_8N_2O.HCl$. — $(C_7H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_7H_8N_2O.H$... Krystallkrusten, wenig löslich in Wasser. — $C_7H_8N_2O.AgNO_3$. Nadeln.

m-Amidobenzanilid $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzanilid mit Zinn und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, 35). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Einsäurige Base. — $C_{13}H_{12}N_2O$... — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$. Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich.

m-Amidobenzonitril $NH_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzonitril mit Salzsäure und Zink (HOFMANN, *B.* 1, 196) oder Zinn und Essigsäure (FRICKE, *B.* 7, 1321). Bei der Destillation von m-Amidobenzoësäurecyanid $C_7H_7NO_2.(CN)_2$ (GRIESS, *B.* 1, 191). Beim Erhitzen von m-Uramidobenzoësäure mit (¼ Thle.) P_2O_5. $C_8H_8N_2O_3 = C_7H_6N_2 + CO_2 + H_2O$ (GRIESS, *J.* 861) (Darstellung von Amidobenzonitril). — Lange Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 53—54° (GR.). Destillirt unzersetzt bei 288—290° (H.). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Einsäurige Base. — $C_7H_6N_2$... Sehr lösliche Prismen. — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $2C_7H_6N_2.AgNO_3$. Blättchen (GRIESS, *B.* 1, 192).

ndung mit Schwefelwasserstoff $C_6H_4(NH_2).CN.H_2S = C_6H_4(NH_2).CS.NH_2$
hiobenzamid.

derivate der m-Amidobenzoësäure.

lamidobenzoësäure $C_8H_9NO_2 = NH(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Beim α-Benzkreatin $C_9H_{11}N_3O_2$ mit concentrirtem Barytwasser. $C_9H_{11}N_3O_2 + H_2O + CO(NH_2)_2$ (Harnstoff) (GRIESS, *B.* 8, 325). — Warzenförmig vereinigte Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Die wässrige salzsauren Salzes giebt mit Kaliumnitrit einen Niederschlag von Nitrosomethyl-ësäure $C_6H_4(N.CH_3.NO).CO_2H$. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Sechsseitige Blättchen.

hylamidobenzoësäure $C_9H_{11}NO_2 = N(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Di-idobenzoësäuremethylester entsteht beim Erhitzen des isomeren Tri-etaïn bis zum Schmelzen. $C_6H_4\langle{N(CH_3)_3 \atop CO}\rangle O = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$ 6, 587). Die freie Dimethylamidobenzoësäure erhält man durch Kochen des s mit starken Säuren oder mit alkoholischem Kali. — Sie krystallisirt in matt-selbst in heifsem Wasser nur wenig löslichen Nadeln. Schmelzp.: 151°.

lester $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.C_9H_{10}NO_2$. Gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 270°. s Wasser und darin unlöslich. Löslich in Säuren. — $(C_9H_{10}NO_2.CH_3.HCl)_2.PtCl_4$. ,.$CH_3.H_2SO_4$. Sehr kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und schwer in ver-refelsäure.

:hylamidobenzoësäure $C_{10}H_{15}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.C_6H_4.CO_2H$ existirt nicht ustande. Man kennt nur das Anhydrid derselben: Trimethylbenzbetaïn $= C_6H_4\langle{N(CH_3)_3 \atop CO - }\rangle O$. — Das Jodür $C_{10}H_{14}NO_2.J$ entsteht bei mehr-hen einer Mischung von m-Amidobenzoësäure mit Holzgeist, (3 Mol.) Kali-(3 Mol.) Jodmethyl (GRIESS, *B.* 6, 586). Man destillirt den Holzgeist ab, den Rückstand mit Jodwasserstoff und zerlegt das sich ausscheidende Jodür lhydrat. — Trimethylbenzbetaïn $C_{10}H_{13}NO_2 + H_2O$ krystallisirt in kleinen che bei 105° das Krystallwasser verlieren. Es schmeckt bitter, reagirt neutral st an der Luft. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzen über in den isomeren Dimethylamidobenzoësäuremethylester. — $J + H_2O = J.N(CH_3)_3.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. Kleine, kurze Prismen. Schwer löslich asser, leicht in heifsem. — $(C_{10}H_{14}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$.

amidobenzoësäure $C_9H_{11}NO_2 = NH(C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Entsteht, ıylamidobenzoësäure, bei 2stündigem Kochen von m-Amidobenzoësäure mit tzkali und Jodäthyl. Man bindet das Produkt an Salzsäure und erhält durch on aus verdünnter Salzsäure zunächst salzsaure Monoäthylamidobenzoësäure 5, 1038). — Aethylamidobenzoësäure krystallisirt in kleinen Säulen oder :hwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heifsem. In jedem Verhältniss und Aether löslich. Schmelzp.: 112°. Sublimirt unzersetzt. Reagirt sauer. nacklos. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Ziemlich löslich Vasser, sehr leicht in heifsem, fast unlöslich in kalter Salzsäure. — $Ba(C_9H_{10}NO_2)_2$ Undeutliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

oäthylamidobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_3 = N(NO.C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung*. eine mäfsig concentrirte, wässrige Lösung von salzsaurer Aethylamidobenzoësäure trit (GRIESS). — Gelblichweifse, lange, schmale Blättchen (aus Wasser). Schwer :ochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in kaltem Alkohol oder :rbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. Reagirt stark sauer. — ,. Weifsgelbe, sechsseitige Blättchen, sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

'lamidobenzoësäure $C_{11}H_{15}NO_2 + 2H_2O = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H + 2H_2O$. S. Aethylamidobenzoësäure. — Säulen oder Prismen. Schmelzp.: 90°. De-rsetzt. — $C_{11}H_{15}NO_2.HCl + H_2O$. Glasglänzende Tafeln. Sehr leicht löslich in er, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. — $Ba(C_{11}H_{14}NO_2)_2 + 10H_2O$. Blättchen. ı in kaltem Wasser und Alkohol.

lamidobenzoësäure $C_{13}H_{15}NO_2 = N(C_3H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Beim von m-Amidobenzoësäure mit Jodallyl und Kali entsteht nur Diallylamido-(GRIESS, *B.* 5, 1041). — Blättchen. Schmelzp.: 90°. Sehr schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{15}NO_2$. Grofse Prismen, sehr schwer löslich in kalter, verdünnter Salzsäure.

lerivate der m-Amidobenzoësäure.

nidobenzoësäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Beim Er-Amidobenzoësäure mit Essigsäure auf 160° oder von amidobenzoësaurem Zink

mit Acetylchlorid auf 100° (FOSTER, *A.* 117, 165). — Pulver, aus mikroskopischen Na bestehend. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig löslich in siedem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Schmelzp.: 220—230°. Sublimirbar. W beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren nicht zerlegt. Zerfällt beim Erhit mit verdünnter Salzsäure, im Rohr, in Essigsäure und Amidobenzoësäure. Ebenso b Kochen mit Alkohol und Salzsäure. Mit salpetriger Säure entstehen Nitroderivate. $Na.C_9H_8NO_3$ (bei 120°). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne, rhombische Tafeln, wenig löslich in kal Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln, sehr löslich in Wasser.

Succinamidobenzoësäure $C_{11}H_9NO_4 = N(C_4H_4O_2).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entst neben Succindiamidobenzoësäure, beim Zusammenschmelzen von m-Amidobenzoësäure Bernsteinsäure bei 200°. Durch kochenden Alkohol (von 45%) wird die Succinami benzoësäure dem Gemenge entzogen (MURETOW, *Ж.* 4, 295). — Lange, dünne Nad (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absolut Alkohol. Zerfällt beim Einleiten von Salzsäuregas, in die absolut-alkoholische Lösung, Bernsteinsäureester und Amidobenzoësäure. Leitet man aber HCl in eine Lösung Säure in gewöhnlichem Alkohol, so tritt Spaltung in Bernsteinsäure und Succindiami benzoësäure ein. — $Ba(C_{11}H_8NO_4)_2 + 2H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Oxysuccinamidobenzoësäure $C_{11}H_{11}NO_5 = NH(CO.C_2H_4.CO_2H).C_6H_4.CO_2H$. *B dung.* Beim Kochen von Succinamidobenzoësäure mit Wasser oder schneller mit Baryt o Ammoniak (MURETOW). — Blättchen. Schmelzp.: 230°. Ziemlich schwer löslich Wasser. — $Ba.C_{11}H_9NO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Warzen, schwer löslich in kochendem Wasser. Wird der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt und hält dann nur $\frac{1}{2}H_2O$.

Succindiamidobenzoësäure $C_{18}H_{16}N_2O_6 = C_4H_4O_2(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildu* Beim Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Bernsteinsäure auf 200° entstehen Suc amido- und Succindiamidobenzoësäure, beim Erhitzen von Succinamidobenzoësäure Amidobenzoësäure auf 200° aber nur Succindiamidobenzoësäure (MURETOW). Man löst Säure in Barytwasser, in der Kälte, fällt mit CO_2 und versetzt die kochendheiße Lös mit Salzsäure. Entsteht auch aus Succinamidobenzoësäure beim Behandeln mit wöhnlichem Alkohol und Salzsäuregas. $2C_{11}H_9NO_4 + 2H_2O = C_{18}H_{16}N_2O_6 + C_4H_6O_4$ Krystallpulver. Fällt aus kalter Lösung amorph nieder. Zersetzt sich beim Schmel Unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien. Zerfällt bei länge Kochen mit Kalilauge in Bernsteinsäure und Amidobenzoësäure. Alkoholische S säure ist ohne Wirkung. — $Ca.C_{18}H_{14}N_2O_6 + 7H_2O$. Warzen. 1 Thl. Salz löst sich 492 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wa

m-Amidobenzoësäure und Aldehyde.

Furfuramidobenzoësäure $C_{12}H_{11}NO_4 = C_7H_7NO_2.C_5H_4O_2$. *Darstellung.* D Versetzen einer verdünnten wässrigen Lösung von Amidobenzoësäure mit Furfurol (SCHIFF, 201, 364). — Rothes, sammetartiges Pulver. Löslich in Weingeist mit fuchsinrother Fa Indifferent. Löst sich in freien und kohlensauren Alkalien. Wird durch Säuren Alkalien leicht verändert.

3. p-Amidobenzoësäure (Amidodracylsäure). *Bildung.* Bei der Redukt von p-Nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (FISCHER, *A.* 127, 142) oder besser Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 264). — Röthliche oder gelbe Kı tallbüschel. Schmelzp.: 186—187° (B., W.; WIDNMANN, *A.* 193, 234). Ziemlich lei löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Bromwasser Dibrom Amidobenzoësäure, während m-Amidobenzoësäure, unter diesen Umständen, ein Tribr derivat liefert. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Längliche Blätter oder Säulen (B., W.). — $(C_7H_7NO_2)_2.H_2S$ Krystallbüschel wenig löslich in kaltem Wasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 16). — $Ba(C_7H_6NO$ Kleine Blättchen, in Wasser leicht löslich. — $C_7H_6NO_2.PbC_2H_3O_2$. Krystallinischer Nie schlag, der beim Versetzen einer wässrigen Lösung von p-Amidobenzoësäure mit Bleiacetat fällt (Charakteristische Reaction auf p-Amidobenzoësäure) (LADENBURG, *B.* 6, 130). — Kupfersalz ist ein dunkelgrüner, körniger Niederschlag (B., G.).

p-Amidobenzamid $C_7H_8N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2 + \frac{1}{4}H_2O$. *Bildung.* p-Nitrobenzamid und Schwefelammonium (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 144). Große hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 178—179°. In Wasser viel weniger löslich m-Amidobenzamid.

p-Amidobenzonitril $NH_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzonitril mit Z und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (ENGLER, *A.* 149, 302) oder mit Zinn und Es säure (FRICKE, *B.* 7, 1322). Bei der Destillation von p-Uramidobenzoësäure mit I (GRIESS, *B.* 8, 861). — Nadeln. Schmelzp.: 74° (ENGLER), 86° (GRIESS), 110° (FRIC Leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser. Destillirt nicht ganz un setzt. — $C_7H_6N_2.HCl$. Blättrige Krystalle (E.). — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösl Nadeln (E.).

Cl entsteht beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Diäthylanilin (MICHLER, N, *B.* 9, 1912). — Kleine gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. in Essigsäure. — $(C_{11}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $Ag.C_{11}H_{14}NO_2$.

ɔxyl-p-Amidobenzoësäure $C_9H_{11}NO_3 = NH(OC_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* idobenzoësäure und Aethylenoxyd bei 50° (LADENBURG, *B.* 6, 130). $C_7H_7NO_2$ $= C_9H_{11}NO_3$. — Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 187°. Schwer kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem, verdünntem Alkohol. Zerfällt ι CO_2 und Oxäthenanilin $C_8H_{11}NO$. Verbindet sich mit Basen und Säuren. ndungen mit Basen sind in Wasser sehr leicht löslich. — $C_9H_{11}NO_3.HNO_3$. Prismen.

ʾderivate der p-Amidobenzoësäure.

p-Amidobenzoësäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim von p-Acettoluid $CH_3.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ mit Kaliumpermanganat (HOFMANN,). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Essigsäure und p-Amidoe. — Das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser. — $Ag.C_9H_8NO_3$. Lange Nadeln, ılich in Wasser.

ıccinyl-p-Amidobenzoësäure $C_{11}H_{11}NO_5 = NH(C_4H_4O_2.OH).C_6H_4.CO_2H$. Beim Behandeln von p-Tolylsuccinimid $CH_3.C_6H_4.N(C_4H_4O_2)$ mit (6 Mol.) manganat, in verdünnter, wässriger Lösung (MICHAEL, *B.* 8, 577). — Gelbliche Schmelzp.: 225—226°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. ɔslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Zerfällt beim Kochen mit ıäure in Bernsteinsäure und p-Amidobenzoësäure. — Das Baryumsalz krystallitchen. — $Ag.C_{11}H_{10}NO_5$. Flockiger Niederschlag.

ɔyl-p-Amidobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* ragen von CrO_3 in eine eisessigsaure Lösung von Benzoyl-p-Toluid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(CH_3)$, *A.* 205, 127). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 278°. Wenig heifsem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von über-Chromsäure (und Essigsäure) total verbrannt. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. ure auf 150—170° in Benzoësäure und p-Amidobenzoësäure. — Die Salze: $O_3)_2$ und $Ba.\bar{A}_2$ sind unlösliche Niederschläge. — Das schwer lösliche Silbersalz aus heifsem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen.

ensäurederivate der Amidobenzoësäuren.

/NH.CO

SCHÄFER, *A.* 169, 103). Nach GRIESS (*A.* 172, 169) erfolgt die Entschwefelung durch HgO nur bei Gegenwart von Kali oder Soda. — Beim Erhitzen von Urethanbenzoësäure über den Schmelzpunkt (WACHENDORFF, *B.* 11, 701). $3C_{10}H_{11}NO_4 = C_{15}H_{12}N_2O_5 +$ $C_{12}H_{15}NO_4$ (Urethanbenzoëester) $+ C_2H_5(OH) + CO_2$. — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether (GRIESS, *Z.* 1868, 390). — $Ba.C_{15}H_{10}N_2O_5 + 3H_2O$. Wird aus der kochenden ammoniakalischen Lösung der Säure, auf Zusatz von $BaCl_2$, in Blättchen gefällt (GRIESS, *A.* 172, 170; MENSCHUTKIN, *A.* 153, 94). — Das Silbersalz ist ein fast unlöslicher, flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{19}H_{20}N_2O_5 = (C_2H_5)_2.C_{15}H_{10}N_2O_5$. *Bildung.* Beim Destilliren oder längerem Schmelzen von Uramidobenzoësäureester. $2C_8H_7N_2O_3.C_2H_5 = C_{15}H_{10}N_2O_5(C_2H_5)_2$ $+ CO(NH_2)_2$ (GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 294). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 160,5° (WACHENDORFF); 162° (GRIESS). Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

2. p-Säure. *Bildung.* Beim Schmelzen von p-Amidobenzoësäure mit Harnstoff (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 370). — Sehr kleine Nadeln. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $Ba.C_{15}H_{10}N_2O_5$. Körner.

Urethanbenzoësäure (Oxäthylcarboxamidobenzoësäure) $C_{10}H_{11}NO_4 = NH(CO_2.C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure (s. S. 1128) in verdünnter Salzsäure (GRIESS, *B.* 9, 796). $C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_{10}H_{11}NO_4$. Aus m-Amidobenzoësäure und Chlorameisensäureester (GRIESS). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in heißem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt wenige Grade über den Schmelzpunkt in CO_2, Alkohol, Urethanbenzoësäureester und Harnstoffbenzoësäure $C_{15}H_{12}N_2O_5$ (WACHENDORFF, *B.* 11, 701). Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° in m-Amidobenzoësäure, Harnstoff und Alkohol, und beim Kochen mit Baryt in Amidobenzoësäure, CO_2 und NH_3. — $Ba(C_{10}H_{10}NO_4)_2 + 2H_2O$. Undeutliche Blättchen oder Warzen (G.). — Ag.Ä. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_2H_5.C_{10}H_{10}NO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Urethanbenzoësäure oder beim Behandeln dieser Säure mit Alkohol und Salzsäure (WACHENDORFF). — Dünne Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Siedet unter geringer Zersetzung (Abspaltung von CO_2 und Alkohol). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Harnstoff und Amidobenzoësäureester, ebenso mit Anilin in Amidobenzoësäureester und Diphenylharnstoff.

Amid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_{10}NO_3.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und wässrigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,91) bei 100° (WACHENDORFF). — Platte Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 157—158°. In kaltem Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer selbst in heißem Benzol. Besitzt schwach basische Eigenschaften. Lässt sich in Ammoniak und Urethanbenzoësäure spalten.

Oxybenzoylthioharnstoff $C_8H_8N_2O_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Abdampfen einer mit Rhodankalium versetzten, wässrigen Lösung von schwefelsaurer Amidobenzoësäure (ARZRUNI, *B.* 4, 406). — Kleine Krystalle (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht löslich in kochendem Wasser. Die heiße, wässrige Lösung giebt mit $BaCl_2$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ Niederschläge. Durch Silberoxyd oder Quecksilberoxyd wird Oxybenzoylthioharnstoff leicht entschwefelt.

Phenyloxybenzoylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_2SO_2 = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen der alkoholischen Lösungen von Phenylsenföl und Amidobenzoësäure (MERZ, WEITH, *B.* 3, 244). Aus Senfölbenzoësäure und Anilin (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 106). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191° (R., S.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol, Aether. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten und daraus durch Säuren fällbar. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht sofort Schwefelsilber.

Thioharnstoffbenzoësäure $C_{15}H_{12}N_2SO_4 = CS(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidobenzoësäure mit CS_2 und Alkohol (MERZ, WEITH, *B.* 3, 812). $2C_7H_7NO_2 +$ $CS_2 = C_{15}H_{12}N_2SO_4 + H_2S$. Entsteht, neben Senfölbenzoësäure, beim Erwärmen von Amidobenzoësäure mit $CSCl_2$ auf 100° (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 101). Aus Thioharnstoff und Amidobenzoësäure bei 130° (R., SCH.). — Feine Nadeln (aus heißem, verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich unter H_2S-Entwickelung oberhalb 300°. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Geht beim Digeriren mit Kali und Quecksilberoxyd über in Harnstoffbenzoësäure; mit HgO und Ammoniak entsteht Carbimidamidobenzoësäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$. — $Ba.C_{15}H_{10}N_2SO_4$ (getrocknet). Körnige Masse (M., W.).

Senfölbenzoësäure $C_8H_5NSO_2 = CS.N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Amidobenzoë

3Cl$_2$ bei 140° (RATHKE, SCHÄFER, 169, 103). Beim Kochen von Thioharnstoff-nit Salzsäure (R., SCH.). $CS(NH.C_7H_5O_2)_2 = C_8H_5NSO_2 + NH_2.C_6H_4.CO_2H$. — ılver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. zenden und kohlensauren Alkalien. Zersetzt sich oberhalb 310°. Geht beim Wasser und Quecksilberoxyd über in das Cyanat: $CON.C_6H_4(CO_2H)$ (?). ıleilösung scheidet sofort Schwefelblei aus. Verbindet sich mit Anilin zu nzoylthioharnstoff.

:rivate der Amidobenzoësäuren.

lobenzoësäure und Cyan. Beim Einleiten von Cyangas in eine wässrige o-Amidobenzoësäure entsteht Dicyanamidobenzoyl. $C_7H_7NO_2 + 2CN = H_2O$. Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung der Amido-man Aethoxylcyanamidobenzoyl. $C_7H_7NO_2 + 2CN + C_2H_5(OH) = + CNH + H_2O$.

amidobenzoyl $C_9H_5N_3O = C_6H_4\langle{}^{NH.C.CN}_{CO.N}$. *Darstellung.* Man leitet Cyan concentrirte, wässrige Lösung von o-Amidobenzoësäure und krystallisirt den nach ntstehenden Niederschlag aus Alkohol um (GRIESS, *B.* 11, 1986). — Kleine, gelb-n. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem und in ser. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung. Reagirt sauer, verbindet sich Wird von Mineralsäuren nicht verändert, leicht aber durch Ammoniak oder

ylcyanamidobenzoyl $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{NH.C.OC_2H_5}_{CO.N}$. *Darstellung.* Eine gesättigte alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure bleibt 8 Tage lang stehen n bei gelinder Wärme verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit verd. Ammo- und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um (GRIESS, *B.* 2, 415). — Nadeln. 73°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochen-, leicht in kochendem Alkohol oder Aether. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Benzoylenharnstoff $C_7H_6N_2O_2$. Beim Erhitzen mit alkoho-noniak im Rohr auf 100° tritt Spaltung im Alkohol und o-Benzkreatinin ı.

lenharnstoff $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{NH.CO}_{CO.NH}$. Beim Kochen von Aethoxylcyan- mit Salzsäure: $C_{10}H_{10}N_2O_2 + H_2O = C_2H_5(OH) + C_8H_6N_2O_2$. Beim Zu-elzen von o-Amidobenzoësäure mit Harnstoff. $C_7H_7NO_2 + CH_4N_2O = NH_3 + H_2O$ (GRIESS, *B.* 2, 416). — Schmale Blättchen. Schmilzt über 350°. löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether. Löslich in kaustischen l daraus durch CO_2 fällbar. Reagirt neutral. Giebt mit Silberlösung einen erschlag.

ınzoylenharnstoff $C_8H_5(NO_2)N_2O_2$ entsteht beim Behandeln von Benzoylen-t rauchender Salpetersäure. Er krystallisirt in honiggelben Prismen und Reduktion in **Amidobenzoylenharnstoff** $C_8H_5(NH_2)N_2O_2$ über. Letzterer r lösliche Nadeln und verbindet sich mit Säuren zu sehr schwer löslichen

kreatinin (Benzoylenguanidin) $C_8H_7N_3O = C_6H_4\langle{}^{NH.C:NH}_{CO.NH}$. *Bildung.* igem Erhitzen von Aethoxylcyanamidobenzoyl mit alkoholischem Ammoniak f 100° (GRIESS). Durch Zusammenbringen von Anthranilsäure mit Cyanamid 13, 977). — Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochen-l. Einsäurige Base. — Das charakteristische salpetersaure Salz krystallisirt Blättchen und löst sich nicht in Wasser oder Alkohol. — $(C_8H_7N_3O.HCl)_2.PtCl_4$.

ıyl-o-Benzkreatinin $C_9H_9N_3O = C_6H_4\langle{}^{N(CH_3).C(NH)}_{CO\ .\ NH}$. *Darstellung.* Durch Zusammenstehen einer stark alkalischen Lösung von o-Benzkreatinin mit Jodmethyl t (GRIESS, *B.* 13, 978). — Nadeln. Reagirt neutral. Lässt sich in kleinen ersetzt destilliren. Schwer löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem, in Aether, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Wird von Alkalien nicht — $C_9H_9N_3O.HCl + H_2O$. Schmale Blättchen, leicht löslich in kaltem Wasser. — 3l)$_2$.$PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallisirt aus kochendem Wasser, worin es schwer löslich ben Nadeln oder kleinen Prismen.

yl-o-Benzkreatinin $C_9H_9N_3O + H_2O = C_6H_4\langle{}^{NH.C(NH)}_{CO.N(CH_3)} + H_2O$. *Bil-*

dung. Beim Erhitzen von Aethoxylcyanamidobenzoyl (S. 1127) mit wässrigem Methyl auf 100° (GRIESS, *B.* 13, 979). — Nadeln. Gleicht im Allgemeinen dem α-Methyl-o-B kreatinin, löst sich aber sehr leicht in Barytwasser und kalter Kalilauge (das α-De ist in diesen Flüssigkeiten unlöslich). — $C_9H_9N_3O.HCl$. Kleine Tafeln oder Prismen. I löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Wird durch reines Wasser zersetzt (Unterschied vom saurem Salz des α-Benzkreatinins). — $(C_9H_9N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen oder W Schwer löslich in kochendem Wasser.

2. m-Amidobenzoësäure und Cyan. Beim Einleiten von Cyan in eine wäss Lösung von m-Amidobenzoësäure werden zwei isomere Körper $C_7H_7NO_2$ gefällt, Amidobenzoësäurepercyanid und Cyancarbimidoamidobenzoës Leitet man Cyan in eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure, so entstehen Körper: Amidobenzoësäurepercyanid, Carbimidamidobenzoësäure $C_{15}H$ und Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_3$. — Die Derivate der m-A benzoësäure: das Percyanid $C_7H_7NO_2(CN)_2$ und die Aethoxylcarbimidamidobe säure unterscheiden sich von den analogen Derivaten der o-Amidobenzoësäure: D amidobenzoyl $C_9H_5N_3O$ und Aethoxylcyanamidobenzoyl $C_{10}H_{10}N_2O_2$ nur durch Wasser. Bei der Bildung der Derivate der o-Amidobenzoësäure ist, wie häufig Orthoreihe, Condensation und Abscheidung von Wasser eingetreten.

Amidobenzoësäurepercyanid $C_9H_7N_3O_2 = CO_2H.C_6H_4.NH_2(CN)_2$. *Darste* Das Produkt der Einwirkung von Cyan auf eine wässrige Lösung von Amidobenzoësäure w filtrirt, mit Wasser gewaschen und dann mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, welc die Cyancarbimidamidobenzoësäure auszieht (GRIESS, *B.* 11, 1985). — Gelb, krystal unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit (GRIESS, LEIBIUS, *A.* 113, 332). Zerfällt bei der Destillation in Wasser, CO_2 $NH_4.CN$ und m-Amidobenzonitril (GRIESS, *B.* 1, 191; HOFMANN, *B.* 1, 194). beim Kochen mit conc. Kalilauge Benzkreatinin $C_8H_9N_3O_2$ (GRIESS, *B.* 1, 192 703), daneben werden etwas Oxalsäure und Amidobenzoësäure gebildet. C_7H_7NO $+ 4H_2O = C_7H_7NO_2 + C_2H_2O_4 + 2NH_3$. Eine gleiche Zerlegung, wie durch lauge, erleidet das Percyanid auch durch Salzsäure (GRIESS, *B.* 1, 194; *Z.* 18 *Z.* 1867, 535).

Cyancarbimidamidobenzoësäure $C_9H_7N_3O_2 + \frac{1}{3}H_2O = CO_2H.C_6H_4.NH.C(N$ *Darstellung.* Siehe Amidobenzoësäurepercyanid. — Elliptische Blättchen. Sehr schw lich in kaltem Wasser; wird von kochendem zersetzt. Leicht und unzersetzt lös kochendem Alkohol. Reagirt sauer. Verbindet sich mit Basen und Säuren.

Carbimidamidobenzoësäure (Guanidodibenzoësäure) $C_{15}H_{13}N_3O_4 = NH$ $C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische von Amidobenzoësäure scheidet sich das gelbe Amidobenzoësäurepercyanid sofo Bleibt das Filtrat einige Wochen stehen, so entsteht ein neuer, farbloser schlag, den man mit Wasser auskocht. Hierbei geht nur Carbimidamidobenzoës Lösung. Man reinigt sie durch Lösen in heißer, verdünnter Salzsäure, Uebers der Lösung mit Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure (GRIESS, *Z.* 1867 Entsteht auch beim Behandeln von Thioharnstoffbenzoësäure mit Quecksilberox Ammoniak (GRIESS, *A.* 172, 172). $C_{15}H_{12}N_2O_4S + NH_3 = C_{15}H_{13}N_3O_4 + H_2S$.

Wird aus alkalischer Lösung durch Essigsäure amorph gefällt. Der Niede wandelt sich bald in Nadeln um. Leicht löslich in heißer, verdünnter Salzsäure bindet sich mit Säuren und Basen. — $Ba(C_{15}H_{12}N_3O_4)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem. — $C_{15}H_{13}N_3O_4.HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Was schwer in Salzsäure. — $(C_{15}H_{13}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O = CO_2H.C_6H$ $C(NH).OC_2H_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Siehe Carbimidamidobenzoësäure. $C_7H_7NO_2 +$ $+ 2CN = C_{10}H_{12}N_2O_3 + HCN$. — Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Hält $1\frac{1}{2}H_2O$, die beim Trocknen, im Vacuum über Schwefelsäure, entweichen (*J. pr.* [2] 4, 296). Geht beim vorsichtigen Schmelzen über in den isomeren Ur benzoësäureester; bei längerem Schmelzen entsteht Carboxamidobenzoë ester $C_{15}H_{10}N_2O_5(C_2H_5)_2$. Löst sich leicht in kalten, verdünnten Säuren oder A zerfällt aber beim Erwärmen damit in Alkohol und Uramidobenzoësäure C_8H Mit salpetriger Säure entsteht Urethanbenzoësäure $C_{10}H_{11}NO_4$.

Benzkreatin $C_8H_9N_3O_2 + H_2O = NH_2.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bi* Beim Kochen von Amidobenzoësäurepercyanid mit mäßig starker Kalilauge (GRI 1, 192; *B.* 3, 703). $C_9H_7N_3O_2 + H_2O = CO + C_8H_9N_3O_2$. Bildet sich bei lä Stehen einer mit Cyanamid und etwas Ammoniak versetzten alkoholischen Lösu Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 7, 575). $C_7H_7NO_2 + CN.NH_2 = C_8H_9N_3O_2$. Bei

oësäure und Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3). — $C_9H_{11}N_3O_2.HCl + H_2O$. Rhombische in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — $(C_9H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2HO$.

thylbenzkreatin $NH(CH_3).C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethoxylnidobenzoësäure und conc. wässriger Methylaminlösung, in der Kälte (GRIESS, *B.* - Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, ziemlich leicht in asser. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Amidobenzoësäure, CO_2 und Methyl- $C_9H_{11}N_3O_2.HCl$. Säulen oder Prismen (aus verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in sser. — $(C_9H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$.

nidobenzoësäuren $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. 1. o-Uramido-iure. *Bildung.* Aus salzsaurer o-Amidobenzoësäure und Kaliumcyanat *J. pr.* [2] 5, 371). Entsteht nicht wie die p- oder m-Säure beim Schmelzen von nzoësäure mit Harnstoff (s. Benzoylenharnstoff). — Giebt beim Nitriren nur itrouramidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1730). Dieselbe zerfällt beim it Wasser in CO_2, NH_3 und Nitroamidobenzoësäure.

ramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ißen, wässrigen Lösung von schwefelsaurer Amidobenzoësäure mit Kaliumcyanat TKIN, *A.* 153, 84). $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + 2KCNO = K_2SO_4 + 2C_8H_8NO_3$. Beim von Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure mit Salzsäure. $C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_2O = + C_2H_5(OH)$ (GRIESS, *Z.* 1866, 35; 1867, 535; 1868, 389). Beim Eintragen obenzoësäure in geschmolzenen Harnstoff. $C_7H_7NO_2 + CO(NH_2)_2 = C_8H_8N_2O_3$ GRIESS, *B.* 2, 47). — *Darstellung.* Man versetzt eine kalte wässrige Lösung von Amidobenzoësäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat und behandelt den aus-n Niederschlag mit Thierkohle (MENSCHUTKIN). — Sehr kleine Nadeln (aus Wasser). t sich in 98,5 Thln. Wasser von 100° (M.). Etwas löslicher in Alkohol. Zer-beim Schmelzen (bei 200°) in Harnstoff und Harnstoffbenzoësäure (GRIESS, *Z.* . $2C_8H_8N_2O_3 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + CO(NH_2)_2$. — Verliert das Krystallwasser nicht felsäure, aber bei 100°. Zerfällt bei der Destillation mit P_2O_5 in CO_2 und zonitril. $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.C_6H_4.CN + CO_2 + H_2O$. Spaltet sich beim Kochen uge in Amidobenzoësäure, CO_2 und NH_3.

: MENSCHUTKIN. — $NH_4.C_8H_7N_2O_3 + H_2O$. — K.Ā (Ueber Schwefelsäure ge- — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Aus der freien Säure und $CaCO_3$. — Nadeln, zu Aggregaten vereinigt. Leicht löslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist ein in r leicht lösliches Gummi. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag, löslich in siedendem Wasser. kochendem Wasser (charakteristisch). — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag; wird unter

kochender, concentrirter Salzsäure nicht verändert, zersetzt sich aber bei längerem Kochen mit conc. Kalilauge. — $Ba(C_{10}H_{11}N_2O_3)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln, in kaltem Wasser leicht löslich. — Ag.Ā. Schmale Blättchen.

Nitrouramidobenzoësäuren $C_8H_7N_3O_5 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen der 3 isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren mit verdünntem Ammoniak entstehen 3 isomere Nitrouramidobenzoësäuren (GRIESS, *B.* 5, 193). $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 + H_2O = C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + HNO_3$. Man versetzt die heiſse Lösung mit $BaCl_2$ und erhält zunächst das Baryumsalz der β-Säure. Das Filtrat davon liefert beim Concentriren das α-Salz; in den letzten Laugen ist das γ-Salz enthalten.

α-Nitrouramidobenzoësäure. Hellgelbe Nadeln oder schmale Blättchen. Schwer löslich in heiſsem Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in heiſsem Alkohol. Die Salze sind meist schwer löslich. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Amidouramidobenzoësäure über.

β-Nitrouramidobenzoësäure. Sehr feine, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heiſsem, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure in β-Amidouramidobenzoësäure übergeführt.

Das Baryumsalz bildet gelbe, nadelförmige Krystalle.

γ-Nitrouramidobenzoësäure. Kleine, gelbe, sehr schwer lösliche Blättchen. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2, NH_3 und Nitroamidobenzoësäure. $C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2$. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in γ-Amidocarboxamidobenzoësäure $C_8H_6N_2O_3$ über.

Dinitrouramidobenzoësäuren $C_8H_6N_4O_7 = NH_2.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Lösen von Uramidobenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure, welche durch Aufkochen von salpetriger Säure befreit ist, entstehen drei Dinitrouramidobenzoësäuren, deren Trennung nicht gelingt. Rein erhält man diese Säuren durch Auflösen der drei Mononitrouramidobenzoësäuren in rauchender, von salpetriger Säure freier Salpetersäure (GRIESS, *B.* 5, 197). — Die drei Dinitrouramidobenzoësäuren zerfallen beim Kochen mit Wasser in CO_2, N_2O und Nitroamidobenzoësäuren. $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2 + CO_2 + N_2O$. Beim Kochen mit ammoniakalischem Wasser zerfallen sie in Salpetersäure und (drei) Nitrouramidobenzoësäuren. $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 + H_2O = C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + HNO_3$.

α-Dinitrouramidobenzoësäure. Gelblichweiſse Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Selbst eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit $BaCl_2$ einen hellgelben Niederschlag, aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

β-Dinitrouramidobenzoësäure. Gleicht sehr der α-Säure; scheint in Alkohol und Aether etwas schwerer löslich zu sein. Das Baryumsalz ist ein gelbgrüner, amorpher Niederschlag.

γ-Dinitrouramidobenzoësäure. Gelblichweiſse Blättchen oder Nadeln. Das Baryumsalz ist etwas leichter löslich als jene der α- oder β-Säure und scheidet sich in langen, feinen, gelben Nadeln aus.

Amidouramidobenzoësäuren $C_8H_9N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$.

α-Säure. *Bildung.* Aus α-Nitrouramidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 5, 195). — Weiſsgraue Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser und noch weniger in kochendem Alkohol. — $C_8H_9N_3O_3.HCl$. Blättchen, sehr schwer löslich selbst in sehr verdünnter Salzsäure. — $Ag.C_8H_8N_3O_3$. Unlöslicher Niederschlag.

β-Säure. *Bildung.* Aus β-Nitrouramidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure. — Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heiſsem. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in NH_3 und Amidocarboxamidobenzoësäure $C_8H_7(NH_2)N_2O_3 = C_8H_6N_2O_3 + NH_3$.

Amidocarboxamidobenzoësäure $C_8H_6N_2O_3$. β-Säure. *Bildung.* Siehe β-Amidouramidobenzoësäure. — Krystallisirt in kleinen, körnigen Krystallen. Ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. — Das charakteristische Ammoniaksalz bildet schwer lösliche, lange Nadeln. — Aus seiner mit $BaCl_2$ versetzten Lösung krystallisirt das Baryumsalz $Ba(C_8H_5N_2O_3)_2 + 4H_2O$ in Nadeln.

γ-Säure. γ-Nitrouramidobenzoësäure geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure sofort in eine Säure $C_8H_6N_2O_3$ über. $C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + 6H = C_8H_6N_2O_3 + NH_3 + 2H_2O$. — Die Säure bildet mikroskopische Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether fast vollkommen unlöslich sind.

Thiouramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Versetzt man eine wässrige Lösung von schwefelsaurer Amidobenzoësäure mit Rhodankalium so scheidet sich K_2SO_4 aus, und in Lösung geht die leicht in Wasser und Alkohol lösliche

dobenzoësäure $C_7H_7NO_2$.SCNH. Durch wiederholtes Lösen und Abdampfen re in die isomere Thiouramidobenzoësäure über (ARZRUNI, *B.* 4, 407). — Kleine ıus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Fast ı Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion (Unterschied von lobenzoësäure). Die heiße wässrige Lösung wird durch $CaCl_2$, $BaCl_2$, $AgNO_3$ 'ällt. Silberoxyd und Quecksilberoxyd entziehen der Thiouramidobenzoësäure el.

ımidobenzoësäure. *Bildung.* Entsteht, neben p-Harnstoffbenzoësäure, nmenschmelzen von p-Amidobenzoësäure mit Harnstoff oder aus salzsaurer ızoësäure und Kaliumcyanat (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 369). — Längliche Blättchen, :h in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem, viel leichter in heißem

$Ba(C_8H_7N_2O_3)_2$. Blättchen, in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

o-p-Uramidobenzoësäure $C_8H_8N_4O_7 = NH_2.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bil-* m Auflösen von p-Uramidobenzoësäure in rauchender Salpetersäure entsteht)initrouramidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 855). — Kleine, weißgelbe, undeut- hen oder Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem .er Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Stickoxydul und idobenzoësäure.

dobenzoësäuren $C_7H_8N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_3.CO_2H$. Die Diamidobenzoësäuren lurch Reduktion der Nitroamidobenzoësäuren oder der Dinitrobenzoësäuren. eist in Wasser leicht löslich, verbinden sich mit Säuren und mit Basen. Beim Baryt zerfallen sie in CO_2 und Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$.

-Diamidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Aus m-Amidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 2, 435; 5, 199). — leln. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und o-Phenylendiamin. salpetriger Säure eine Azosäure $C_7H_5N_3O_2$. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Tafeln oder Säulen, sehr schwer löslich in Wasser. Eisenchlorid bewirkt in der ›sung des Salzes einen braunrothen Niederschlag, eine besondere Säure darstellend.

-Diamidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim von p-Nitro-m-Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 2, 435; 5, 199), von m-Nitro- ızoësäure (SALKOWSKI, *A.* 173, 57; GRIESS, *B.* 5, 856). — Blättchen. Schmilzt tzung bei 210—211°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und o-Phenylendiamin. Giebt iger Säure eine Azosäure $C_7H_5N_3O_2$. — $C_7H_8N_2O_2.HCl + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (S.). $O_2).H_2SO_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

ı-Diamidobenzoësäure $C_7H_8N_2O_2 + H_2O$ ($CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:3:5$). Aus (gewöhnlicher) (s-)m-Dinitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (VOIT,) oder mit Zinn und Salzsäure (GERDEMANN, *Z.* 1865, 51). — *Darstellung.* ësäure wird in überschüssigem Ammoniak gelöst, die Lösung mit H_2S gesättigt und ampft, bis der Geruch nach $(NH_4)_2S$ verschwunden ist. Man filtrirt und übersättigt das Essigsäure (GRIESS, *A.* 154, 326). — Lange Nadeln. Verliert das Krystallwasser chmilzt gegen 240°. Nicht unzersetzt flüchtig. 1000 Thle. Wasser von 8° lösen äure. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in .er Aether. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen. — Zerfällt beim it Baryt in CO_2 und m-Phenylendiamin (WURSTER, AMBÜHL, *B.* 7, 213). 'erdünnte, wässrige Lösung von Diamidobenzoësäure färbt sich auf Zusatz von Säure gelb. (Sehr empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure; colorimetrische g derselben) (GRIESS).

: GRIESS. — $Ba(C_7H_7N_2O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Säulen oder Spieße. Sehr leicht löslich Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag, aus :hen Nadeln bestehend. — $C_7H_8N_2O_2.2HCl$. Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser ıl (VOIT); — $(C_7H_8N_2O_2.2HCl)_2.PtCl_4$ (?) (VOIT). — $C_7H_8N_2O_2.H_2SO_4$. Nadeln oder Thl. löst sich in 95 Thln. Wasser von 11°; noch schwerer löslich in Alkohol (G.).

$C_7H_9N_3O = (NH_2)_2.C_6H_3.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kochenden, ,ösung von Dinitrobenzamid mit Schwefelammonium (MURETOW, *Z.* 1870, 642). vierseitige, bräunlichgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht

tyldiamidobenzamid $C_{11}H_{13}N_3O_3 + 2H_2O = (NH.C_2H_3O)_2.C_6H_3.CO.NH_2$. *Bil-* ıs Diamidobenzamid und Essigsäureanhydrid (MURETOW). — Lange, dünne Venig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Verliert das Krystallwasser chmilzt weit über 265°.

nethyldiamidobenzoësäure $[N(CH_3)_3.OH]_2.C_6H_3.CO_2H$ (?). *Bildung.* Das

Jodid $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.J_2$ bildet sich, wenn ein Gemenge von (1 Thl.) Diamidobenzoësäure, (10 Thln.) Holzgeist, (1 Mol.) Aetzkali und (6 Mol.) Jodmethyl 24 Stunden sich selbt überlassen bleibt. Die freiwerdende Säure ist durch fortwährendes Neutralisiren mit Kalilauge abzustumpfen. Man filtrirt, destillirt den Holzgeist ab und versetzt den Rückstand mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure. Das auskrystallisirte Jodid reinigt man durch Auskochen mit Alkohol (GRIESS, *B.* 7, 39). — Die freie Hexamethyldiamidobenzoësäure wird aus dem Jodid mit Silberoxyd erhalten. Sie krystallisirt in sehr hygroskopischen Blättchen und ist so stark alkalisch wie Aetzkali. Sie fällt Metalloxyde, zieht begierig Kohlensäure an und macht die Haut schlüpfrig. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.Cl_2 + 4H_2O$. Kleine seitige Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.Cl_2.PtCl_4 + H_2O$. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.J_2 + H_2O$. Sechsseitige Tafeln oder Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser oder in kochendem Alkohol, leicht in heißem Wasser. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.CO_3 + 3H_2O$. Alkalisch reagirende Blättchen, leicht löslich in kaltem W

Diureïdbenzoësäure $C_9H_{10}N_4O_4 = (NH_2.CO.NH)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Schmelzen von Diamidobenzoësäure mit Harnstoff (GRIESS, *B.* 2, 47). $C_7H_8N_2O_2 + 2CH$ $= C_9H_{10}N_4O_4 + 2NH_3$. — Kleine, körnige Krystalle. Sehr schwer löslich in h Wasser und Alkohol. — $Ba(C_9H_9N_4O_4)_2$ (bei 130°). Warzen, leicht löslich in heißem W schwer in kaltem.

4. (a-)m-Diamidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:2:4$). Beim Behandeln (a-)m-Dinitrobenzoësäure (Schmelzp.: 179°) mit Zinn und Salzsäure entsteht keine (a-) amidobenzoësäure, weil dieselbe im Momente der Bildung sofort zerlegt wird in CO m-Phenylendiamin (WURSTER, *B.* 7, 149).

5. p-Diamidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Aus (a-)o- m-Amidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 5, 199). — Sehr kleine P (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser. Z bei der trocknen Destillation in CO_2 und p-Phenylendiamin. Giebt beim Behande salpetriger Säure einen basischen Körper $C_{14}H_{13}N_5O_4$ (?). — $C_7H_8N_2O_2.H_2SO_4$. Sehr lösliche Nadeln.

Amidodiäthylamidobenzoësäure $C_{11}H_{16}N_2O_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *dung.* Man nitrirt m-Diäthylamidobenzoësäure $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$ und behand Produkt mit Zinn und Salzsäure. Azobenzol-m-Diäthylamidobenzoësäure zerfä der Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder von Schwefelammonium in Anili Amidodiäthylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 10, 527). $C_6H_5.N_2.C_6H_3[N(C_2H_5)_2].CO$ $H_4 = C_6H_5.NH_2 + C_{11}H_{16}N_2O_2$. — Graugefärbte Nadeln oder Prismen (aus Al Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. Es ist noch unentschieden von Diamidobenzoësäure der Körper sich ableitet.

Triamidobenzoësäure $C_7H_9N_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O = (NH_2)_3.C_6H_2.CO_2H$ ($CO_2H:NH_2:NH_2:NH_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Aus Dinitro-p-Amidobenzoësäure mit Zinn und Sa (SALKOWSKI, *A.* 163, 12). — Feine Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser, in kaltem, fast unlöslich selbst in siedendem Alkohol. Reagirt sauer. Zerfällt trocknen Destillation in CO_2 und Triamidobenzol. Verbindet sich mit Basen u (2 Mol.) Säuren. Das Krystallwasser ($\frac{1}{2}H_2O$) entweicht nicht über Schwef wohl aber bei 100°. Setzt man zu der Lösung der Säure in conc. Schwefelsäu Spur Salpetersäure, so entsteht eine schmutzig-blaugrüne Färbung, die bald in eine dunkelblaue übergeht. — $Ca(C_7H_8N_3O_2)_2$. Braune, krystallinische Krusten. — $Zn.\bar{A}_2$ + Hellbraune Krystallaggregate. — $C_7H_9N_3O_2.2HCl$. Silbergraue Krystallnadeln. Aeußers löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit — $C_7H_9N_3O_2.2HCl.2SnCl_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Monokline Krystalle. Sehr löslich in Wasser und — $C_7H_9N_3O_2.2HNO_3$. Braune Schuppen. — $C_7H_9N_3O_2.H_2SO_4 + H_2O$. Dünne, hellbr Tafeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, kaum in kaltem, unlöslich in Alkohol.

Chloramidobenzoësäuren $C_7H_6ClNO_2 = NH_2.C_6H_3Cl.CO_2H$.

1. m-Chlor-o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Chlor-o-Nitrobenz (Schmelzp.: 136°) mit Schwefelammonium (CUNZE, HÜBNER, *A.* 135, 111) oder m und Salzsäure (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). — Lange, sehr schwer lösliche Schmelzp.: 148°. Wird von salpetriger Säure in Chlorsalicylsäure $C_7H_5ClO_3$ überg

Salze: HÜBNER, CUNZE. — $K.C_7H_5ClNO_2 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $1\frac{1}{4}H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_5ClNO_2$. Krystalle. Schmelzp.: 282°.

2. o-Chlor-m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Aus o-Chlor-m-Nitrobenzoësä Zinn und Salzsäure (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 264). — Kleine Nadel Wasser). Schmelzp.: 212°. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in m- benzoësäure über. — Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag.

3. m-Chlor-m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Chlor-m-Nitrobenz

amidobenzoësäuren $C_7H_6BrNO_2 = NH_2.C_6H_3Br.CO_2H$.

ı-Brom-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:Br = 1:2:3$). *Bildung.* Beim von (α-)m-Brom-o-Nitrobenzoësäure mit Zink und Schwefelsäure (HÜBNER,)HLY, *A.* 143, 244) oder besser (kurze Zeit) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, N, *A.* 149, 134). — Nadeln. Schmelzp.: 171—172° (H., P.). Ziemlich schwer Wasser. Geht bei anhaltendem Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder urch Natriumamalgam in o-Amidobenzoësäure über. — $Ba(C_7H_5BrNO_2)_2 + H_2O$. ig vereinigte, leicht lösliche Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Blassblauer Niederschlag, unlöslich

-Brom-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H:Br:NH_2 = 1:3:6$). *Bildung.* (β-)m-íitrobenzoësäure wird von Schwefelammonium in Amidothioxybenzoësäure (SH)O$_2$ übergeführt, mit Zinn und Salzsäure entsteht aber (β-)m-Brom-ızoësäure (HÜBNER, PHILIPP, OHLY, *A.* 143, 241). — Lange Nadeln. Schmelzp.: NER, PETERMANN, *A.* 149, 133). Unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Vird von Natriumamalgam oder auch durch anhaltendes Behandeln mit Zinn ure in o-Amidobenzoësäure übergeführt. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr lösliche kleine Das Kupfersalz ist ein hellblauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

lbromamidobenzoësäure $C_9H_8BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* l-o-Amidobenzoësäure und Bromwasser (JACKSON, *B.* 14, 886). — Feine Nadeln gem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 214—215°.

om-m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Aus o-Brom-m-Nitrobenzoësäure mit Eisessig (Schmelzp.: 177°) (BURGHARD, *B.* 8, 560). — Breite Nadeln. Schmelzp.: H, *B.* 10, 1706).

om-m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Durch Reduktion von p-Brom-nzoësäure (Schmelzp.: 199°) (BURGHARD, *B.* 8, 558; RAVEILL, *B.* 10, 1707). e Nadeln. Schmelzp.: 220—221°. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam -Amidobenzoësäure. — $Pb.\bar{A}_2$ Kaum löslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$ — $\bar{A}.HCl$. — - $\bar{A}.H_2SO_4$.

mamidobenzoësäuren $C_7H_5Br_2NO_2 = NH_2.C_6H_2Br_2.CO_2H$.

om-o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrodibrom-e (Schmelzp.: 162°, (aus Dibrombenzoësäure) (ANGERSTEIN, *A.* 158, 16) mit Salzsäure. — Flocken (aus Wasser), Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: Geht durch Natriumamalgam in o-Amidobenzoësäure über.

om-o-Amidobenzoësäure $C_7H_5Br_2NO_2 = NH_2.C_6H_2Br_2.CO_2H$ ($CO_2H:Br:$ = 1:3:4:2 [6 ?]). *Bildung.* Beim Behandeln von nitrirter o-Dibrombenzoë-

m-Amidobenzoësäure mit Bromwasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 6). — Nadeln. Wen löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol. Schmilzt unter Bräunung bei 169° (B., G.), 170,5° (VOLLBRECHT, *B.* 10, 1708). Zerfällt bei d Destillation gröfstentheils in CO_2 und Tribromanilin. Beim Austausch von NH_2 gegen entsteht Tribrombenzoësäure (V). — $Na.C_7H_3Br_3NO_2 + 4H_2O$ (B., G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2$ Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser (B., G.).

Tribromdiamidobenzoësäure $C_7H_5Br_3N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6Br_3.CO_2H$ (CO_2H:Br:NH_2:Br:NH_2:Br = 1:2:3:4:5:6). *Bildung.* Beim Versetzen von (s-)m-Diamidobenzoësäure m Bromwasser (GRIESS, *A.* 154, 332). — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in heifsem Wasser. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Ag.C_7H_4Br_3N_2O_2$.

Jodamidobenzoësäuren $C_7H_6JNO_2 = NH_2.C_6H_3J.CO_2H$.

1. (α-)m-Jod-o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Nitro m-Jodbenzoësäure in essigsaurer Lösung (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 326). — Dunkelbraune Krystalle. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser. Geht durch weitere Reduktion in o-Amidobenzoësäure über. — $C_7H_6JNO_2.HCl$. — $(C_7H_5JNO_2)_2Ba + H_2O$.

2. (β-)m-Jod-o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Nitro m-Jodbenzoësäure (GROTHE). — Nadeln. Schmilzt unter starker Zersetzung bei 209°. Wi durch weitere Reduktion in o-Amidobenzoësäure übergeführt. Die Verbindungen m Säuren sind sehr unbeständig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$ Blättchen.

Dijodamidobenzoësäure $C_7H_5J_2NO_2 = NH_2.C_6H_2J_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht neben Dijodazobenzoësäure, beim Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoësäure (BENEDIKT, *B.* 8, 384). Man destillirt den Alkohol ab, zieht den Rückstand mit Soda aus und fällt die Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag löst man in Alkohol und fällt durch Bleizucker zunächst die Azosäure aus. — Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen. — $K.C_7H_4J_2NO_2$. Nadeln.

Nitroamidobenzoësäuren $C_7H_6N_2O_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. 1. (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Man erhitzt (a-) Nitrosalicylsäurediäthylat mit alkoholischem Ammoniak auf 130—160° und kocht das gebildete Nitroamidobenzoësäureamid mit Barytlösung (HÜBNER, *A.* 195, 21). $C_6H_3(OC_2H_5)(NO_2)O_2.C_2H_5 + 2NH_3 = C_6H_3(NH_2)(NO_2)O.NH_2 + 2C_2H_6O$. Dinitro-o-Uramidobenzoësäure zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von m-Nitro-o-Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1730). $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 + 2H_2O = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + N + HNO_3$. Beim Erhitzen von o-Bromnitrobenzoësäure mit conc. Ammoniak 140—150° (RAHLIS, *A.* 198, 112). — Lange, hellgelbe, feine Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 263° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in m-Nitrobenzoësäure über (H.). Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in NH_3 und (a-)m-Nitrosalicylsäure; wird von Zinn und Salzsäure in p-Diamidobenzoësäure übergeführt (G.).

Salze: HÜBNER. — $K.C_7H_5N_2O_4 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbbraune Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem. Wird bei 100° unter Wasserverlust roth. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). In Wasser sehr schwer löslich. — $C_7H_6N_2O_4.HCl$. Lange Nadeln. Giebt an Wasser Salzsäure ab.

2 (v-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NO_2 = 1:2:3$). *Bildung.* (v-)m-Nitrosalicylsäureester und Ammoniak bei 130—160° (HÜBNER, *A.* 195, 3 Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, viel weniger in Benzol und Chloroform. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Wird von Aethylnitrit in m-Nitrobenzoësäure übergeführt. — $Na.\bar{A} + xH_2O$. $K.\bar{A}$. Ziegelrothe Krystalle, unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellbraune Säulen, in kaltem Wasser wenig löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, purpurne Nadeln, in kaltem Wasser wenig löslich. — $C_7H_5N_2O_4.Pb(OH)$. Gelber Niederschlag. $Cu.\bar{A}_2$. Gelber, unlöslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Braungelber Niederschlag. — C_7H HCl. Nadeln.

Aethylester $C_9H_{10}N_2O_4 = C_2H_5.C_7H_5N_2O_4$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 20

Amid $C_7H_7N_3O_3 = C_7H_5N_2O_3.NH_2$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von Nitrosalicylsäureester mit alkoholischem Ammoniak auf 130—160°. — Gelbe Blät Kaum löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 109°. Verflüchtigt sich leich Wasserdämpfen.

3. (a-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NO_2 = 1:3:6$). *Bild*

ı von α-Dinitro-m-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 5, 198). $_{}O_8 = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + N_2O$. — Gelbe Nadeln oder Prismen. Ziemlich ı in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Wird von Zinn und Salziamidobenzoësäure reducirt. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothgelbe Nadeln. In kaltem löslich.

ïitro-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NO_2:NH_2 = 1:2:3$). *Bildung.* . von γ-Dinitro-m-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 2, 435). — ı oder Säulen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, kaltem Alkohol oder lich schwer in kaltem Wasser. Wird von Zinn und Salzsäure in (v-)o-Diäure übergeführt (GRIESS, *B.* 5, 198). — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Nadeln, sehr leicht em Wasser.

o-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus ›enzoësäure mit Schwefelammonium (BÖCKER, *B.* 101, 703). — Lange, hellgolddeln (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. Giebt mit Aethylnitrit m-Nitrobenzoësäure.

ıylamidobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_4 = NH(C_2H_5).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* ›-m-Amidobenzoësäure und Bromäthyl (ROLLWAGE, *B.* 10, 1704). — Sehr Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. In Wasser sehr schwer löslich. —). Hellrothe Nadeln.

ɔ-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim β-Dinitro-m-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 2, 435). — Gelble Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in ird von Zinn und Salzsäure zu (a-)o-Diamidobenzoësäure reducirt (GRIESS, - $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, gelbrothe Säulen oder Prismen. Schwer löslich in r, sehr schwer in kaltem.

·o-p-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NO_2:NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Dinitro-p-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 5, 855). Beim Erhitzen ssäure $C_6H_3(NO_2)(OCH_3).CO_2H$ mit Ammoniak auf 140—170° (SALKOWSKI, — Röthlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 284° (S.). Unlöslich :hwer löslich in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit sehr conc. NH_3 und Nitro-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5(NO_2)O_3$. Wird von Zinn und Salzo-Diamidobenzoësäure reducirt. — $K.\bar{A} + H_2O$ (S.). —. $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Orangedle. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem.

amidobenzoësäuren $C_7H_5N_3O_6 = NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. 1. Dinitronzoësäure ($CO_2H:NH_2:NO_2:NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Er-)initrosalicylsäureäthyläthermethylester mit Ammoniak (SALKOWSKI, *A.* 173, $(NO_2)_2(OC_2H_5).CO_2.CH_3 + NH_3 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2).CO_2.CH_3 + C_2H_5.OH$. ende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 256°. Schwer löslich in Alkohol. ı Kochen mit Natronlauge in NH_3 und Dinitrosalicylsäure. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure.

ester $CH_3.C_7H_4N_3O_6$. Schmale gelbe Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: r löslich in siedendem Alkohol (S.).

ester $C_2H_5.C_7H_4N_3O_6$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich n Alkohol (S.).

'o-p-Amidobenzoësäure (Chrysanissäure) ($CO_2H:NO_2:NO_2:NH_2 =$ *ldung.* Beim Kochen von Dinitroanissäure mit Ammoniak (CAHOURS, *A. ch.* [3] LSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 168; SALKOWSKI, *A.* 163, 1). Bei der Oxydation von luidin mit Chromsäuregemisch (FRIEDERICI, *B.* 11, 1976). — *Darstellung.* Thl. trockene Nitroanissäure mit $2^1/_2$—3 Thln. rauchender Salpetersäure $^3/_4$ Stunden st dann in das 15—20fache Volumen Wasser. Man erhält einen Niederschlag, be-Dinitroanissäure und Di- und Trinitroanisol, dem man Erstere durch Ammoniak ammoniakalische Lösung dampft man ein, krystallisirt das ausgeschiedene Ammo-Wasser um und zerlegt es durch Salzsäure (C.; B., K). — Goldgelbe, rhombische us Alkohol), haarfeine Nadeln (aus Wasser. Schmelzp.: 259° (S.). Kaum ltem Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren. Wenig löslich in siedendem ılich leicht in siedendem Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu Trisäure reducirt (S.). Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf ı Trichlorbenzoësäure über (S.). Wird von wässriger salpetriger Säure bei itro-p-Oxybenzoësäure übergeführt. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in)initro-p-Oxybenzoësäure (S.). Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Alkoholisches Schwefelammonium reducirt zu Nitrodiamidobenzoësäure. N_3O_6 (über Schwefelsäure getrocknet). Hellbraune, glänzende Nadeln. Ziemlich in heifsem Wasser (B., K.). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser, gelber Niederschlag.

Methylester $CH_3.C_7H_4N_3O_6$. Goldglänzende, schmale Blättchen. Schmelzp.: 144° (S.).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4N_3O_6$. *Bildung*. Aus Chrysanissäure mit Alkohol und Salzsäure. — Goldglänzende, grofse Blätter. Schmelzp.: 114° (S.).

Acetylchrysanissäure $C_9H_7N_3O_7 = (NH.C_2H_3O).C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung*. Beim Kochen von Chrysanissäure mit Essigsäureanhydrid (SALKOWSKI, *B.* 10, 1696). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Wenig löslich in Alkohol oder Eisessig.

Nitrodiamidobenzoësäure (Amidochrysanissäure) $C_7H_7N_3O_4 = (NH_2)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$ ($CO_2H : NH_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung*. Aus Dinitro-p-Amidobenzoësäure (Chrysanissäure) und alkoholischem Schwefelammonium (BEILSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 173). — Rothe, mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit ein Azoderivat $C_7H_4N_4O_4$. — $NH_4.C_7H_6N_3O_4 + H_2O$. Granatrothe, monokline Prismen.

Azoxybenzoësäuren $C_{14}H_{10}N_2O_5 = (CO_2H.C_6H_4.N)_2O$. 1. **o-Azoxybenzoësäure.** *Bildung*. Bei gelindem Erwärmen von 1 Thl. o-Nitrobenzoësäure mit 1 Thl. Aetzkali und 2 Thln. Alkohol (GRIESS, *B.* 7, 1611). o-Nitrobenzylalkohol $(NO_2).C_6H_4.CH_2(OH)$ zerfällt beim Kochen mit wässriger Kalilauge in o-Nitrotoluol und o-Azoxybenzoësäure (JAFFÉ, *H.* 2, 57). — Kleine rhombische Prismen. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem. — $Ba.C_{14}H_8N_2O_5 + 4H_2O$. Spiefsige Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser.

2. m-Azoxybenzoësäure. *Bildung*. Aus m-Nitrobenzoësäure und alkoholischem Kali (GRIESS, *J.* 1864, 352). — Mikroskopische Nadeln oder Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. — Das Baryum- und Silbersalz sind krystallinische, farblose Niederschläge.

Diazoxybenzoësäuren $C_7H_4N_2O_3 = O\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3.CO_2H$. 1. **s-Säure** ($CO_2H : N : N = 1 : 3 : 5$). *Bildung*. Beim Versetzen einer Lösung von (gewöhnlicher) (s-)m-Dinitrobenzoësäure mit Natriumamalgam (MICHLER, *A.* 175, 153). — Amorphes, glänzendes, schwarzes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig u. s. w., löslich in Alkalien. Wird von Zinn und Salzsäure zu Diamidobenzoësäure reducirt. — $Ba(C_7H_3N_2O_3)_2$ (bei 150°). Schwarzer, amorpher Niederschlag. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 170°). Schwarzbrauner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Schwarzer, voluminöser Niederschlag.

Nitrodiazoxybenzoësäure $C_7H_3(NO_2)N_2O_3$. *Bildung*. Beim Erwärmen von Diazoxybenzoësäure mit rauchender Salpetersäure (MICHLER). — Rothes, amorphes Pulver. Nur in Alkalien löslich. Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen.

2. Isodiazoxybenzoësäure ($CO_2H : N : N = 1 : 2 : 4$). *Bildung*. Beim Behandeln von (a-)m-Dinitrobenzoësäure mit Natriumamalgam (MICHLER). — Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in schwarzbraunen, voluminösen Flocken gefällt. Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen. — $Ba.\bar{A}_2$.

Azobenzoësäuren $C_{14}H_{10}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO_2H$. 1. **o-Azobenzoësäure.** *Darstellung*. Man versetzt eine möglichst concentrirte Lösung von o-Nitrobenzoësäure in starker Natronlauge mit etwas mehr als der theoretischen Menge Natriumamalgam, verdünnt die Lösung stark mit Wasser und fällt zunächst durch überschüssige Essigsäure die etwa gebildete Hydrazobenzoësäure. Das Filtrat erhitzt man zum Kochen und fällt mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 10, 1869). — Haarfeine, dunkelgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 237°. Nur spurenweise löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem, unlöslich in Benzol. — Verhalten der Azoxybenzoësäure: CLAUS, MALLMANN, *B.* 11, 761. — $Ba.C_{14}H_8N_2O_4$. Krystallisirt mit $9H_2O$ in goldgelben Nadeln oder mit $7H_2O$ in honiggelben Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Rothgelber, amorpher Niederschlag.

Dibrom-o-Azobenzoësäure $C_{14}H_8Br_2N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung*. Entsteht, neben Bromamidobenzoësäure, beim Behandeln von β-o-Nitro-m-Brombenzoësäure mit Zink und verd. Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung (HÜBNER, PHILIPP OHLY, *A.* 143, 243). — Gelbe, schleimige Masse, unlöslich in Wasser.

2. m-Azobenzoësäure. *Bildung*. Beim Behandeln von m-nitrobenzoësaurem Natrium mit Natriumamalgam (STRECKER, *A.* 129, 134). — *Darstellung*. Man löst m-Nitrobenzoësäure in überschüssigem, bei 0° gesättigtem, wässrigem Ammoniak, fügt Zinkspähne hinzu und erwärmt auf 60°. Lässt die Reaktion, selbst bei 80°, nach, so fügt man etwas Alkohol hinzu, erhitzt zum Kochen, und fällt mit Salzsäure. Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt und mit siedendem Wasser gewaschen (GOLUBEW, *Ж.* 6, 196).

Kaum gelblich gefärbtes, amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr

·i mit dem Aethylester isomere Verbindungen entstehen bei der Ein- von Jodäthyl auf azobenzoësaures Silber (GOLUBEW, Ж. 6, 251). — Die eine lung krystallisirt in fast farblosen Nadeln und verhält sich wie eine zwei- e Säure. Ihre Salze krystallisiren gut. — $Ba.C_{18}H_{16}N_2O_4$. — $Ag_2.C_{18}H_{16}N_2O_4$. zweite Verbindung ist neutral, krystallisirt undeutlich und schmilzt bei 74—76°. der Einwirkung von PCl_5 auf m-Amidobenzoësäure entsteht eine mit Azobenzoësäure ?) Säure (HARBORDT, A. 123, 291). Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löslich en. Für die Salze fand H. folgende Formeln: $Ba(C_{28}H_{19}N_4O_8)_2$ und $Ag.C_{14}H_9N_2O_4$.

›d-m-Azobenzoësäure $C_{14}H_8J_2N_2O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Dijodamido- ıre, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Amidobenzoësäure mit Quecksilberoxyd. Man trennt beide Säuren dadurch, dass man sie in Alkohol durch Bleizucker zunächst Dijodazobenzoësäure ausfällt (BENEDIKT, B. 8, 386). amorph. Löst sich nur in Alkalien oder conc. Säuren leicht auf. Die Lösung en ist intensiv rothbraun, jene in conc. Salzsäure blau gefärbt.

itro-m-Azobenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2N_2O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt frisch ge- :waschene und nur zwischen Fließpapier abgepresste m-Azobenzoësäure mit 5 Thln. .ure (spec. Gew. = 1,52). Die Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag ab- ınd mit Alkohol (von 85%) ausgekocht. Das Ungelöste kocht man mit absol. Alkohol t aus und erhält dadurch Dinitroazobenzoësäure in Lösung (GOLUBEW, Ж. 6, 197). — adeln. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei 250°. 1 Thl. löst sich in 158 Thln. :m Alkohol (von 94%) und in 935 Thln. kaltem.

$C_{14}H_8N_4O_8$. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Flache Nadeln. Löslich in 22 Thln. kaltem Wasser. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

hylester $C_{18}H_{16}N_4O_8 = (C_2H_5)_2C_{14}H_6N_4O_8$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in kochendem Eisessig und ndem Alkohol.

›imethylamido-m-Azobenzoësäure $C_{16}H_{15}N_3O_2 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_3[N(CH_3)_2]$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäurenitrat und m-Dimethylamidobenzoësäure B. 10, 528). — Braunrother, nach und nach krystallinisch werdender Niederschlag.

ʟzobenzoësäure. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzoësäure und Natriumamalgam :IN, REICHENBACH, A. 129, 144; BILFINGER, A. 135, 154). Nitrobenzil $O_2)O_2$ zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Oxybenzoësäure und ızoësäure (ZININ, A. Spl. 3, 160; Z. 1868, 563). — Fleischfarbenes, amorphes Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr

alkalischer Lösung (GRIESS, *B.* 7, 1612). — Kleine Blättchen oder mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol. Hält sich in trockenem Zustande lange unverändert, verwandelt sich aber, beim Aufbewahren in feuchtem Zustande, allmählich wieder in o-Azobenzoësäure. Salpetrige Säure bewirkt diese Oxydation sehr rasch. Verbindet sich nicht mit Säuren. Geht beim Kochen mit Salzsäure in o-Diamidodiphensäure $\begin{matrix} NH_2.C_6H_3.CO_2H \\ NH_2.C_6H_3.CO_2H \end{matrix}$ über.

2. m-Hydrazobenzoësäure. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von m-Azobenzoësäure in überschüssiger, kochender Natronlauge mit Eisenvitriollösung (STRECKER, *A.* 129, 141). Man fällt die filtrirte Lösung mit Salzsäure. Entsteht auch beim Behandeln von Azobenzoësäure mit Ammoniak und Zink, aber nicht mit Zink und Salzsäure. Auch Natriumamalgam reducirt — obwohl nicht vollständig — die Azobenzoësäure zu Hydrazobenzoësäure. — Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in gelblichweissen, undeutlich krystallinischen Flocken gefällt. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in kochendem Alkohol, die Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen absorbiren an der Luft allmählich Sauerstoff und halten dann Azobenzoësäure. Hydrazobenzoësäure scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung beim Erwärmen Silber ab. Wandelt sich beim Kochen mit HCl in die isomere Diamidodiphensäure $C_{14}H_8(NH_2)_2.O_4$ um. — $Ba.C_{14}H_{10}N_2O_4$ (bei 140°). Eine concentrirte warme Lösung von Hydrazobenzoësäure in Ammoniak scheidet auf Zusatz von $BaCl_2$ orangerothe Krystalle ab, die in Wasser nicht leicht löslich sind.

3. p-Hydrazobenzoësäure. *Bildung.* Aus p-Azobenzoësäure mit Eisenvitriol und Natronlauge (REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* 132, 148; BILFINGER, *A.* 135, 159). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Verhält sich ganz wie m-Hydrazobenzoësäure.

Diazobenzoësäuren $C_7H_6N_2O_3 = OH.N:N.C_6H_4.CO_2H$. 1. o-Diazobenzoësäure. *Bildung.* Die Verbindungen der o-Diazobenzoësäure werden aus o-Amidobenzoësäure ganz so dargestellt, wie die Diazobenzolsalze aus Anilin (GRIESS, *B.* 9, 1653).

Das Nitrat $CO_2H.C_6H_4.N_2.NO_3$ erhält man beim Einleiten von salpetriger Säure in ein durch Eis gekühltes, breiiges Gemenge von o-Amidobenzoësäure und wässriger Salpetersäure. Nach erfolgter Lösung giebt man starken Alkohol hinzu und fällt mit Aether. — Das Nitrat bildet fast farblose rhombische oder sechsseitige Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Explodirt heftig beim Erhitzen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salpetersäure, Stickstoff und Salicylsäure.

Seminitrat $C_{14}H_9N_5O_7 = (CO_2H).C_6H_4.N_2.CO_2.C_6H_4.N_2.NO_3$. *Bildung.* Entsteht aus dem neutralen Nitrat $C_7H_5O_2.N_2.NO_3$ durch wiederholtes Lösen desselben in kaltem Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether oder durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 9, 1654 und *A.* 117, 39). — Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Verpufft heftig beim Erhitzen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salpetersäure, Stickstoff und Salicylsäure. — Perbromid $C_7H_5N_2O_2.Br_3$ (GRIESS, *A.* 135, 121).

Imid $C_7H_5N_3O_2 = N\overset{\vee}{:}N:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Diazobenzoësäureperbromid $C_7H_5O_2.N_2Br_3$ und Ammoniak (GRIESS, *Z.* 1867, 165). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 145°. Sublimirbar. In kochendem Wasser ziemlich leicht löslich.

2. m-Diazobenzoësäure. *Bildung.* Man erhält das Nitrat $C_7H_5O_2N_2.NO_3$ beim Behandeln eines Gemenges von m-Amidobenzoësäure und wässriger Salpetersäure mit salpetriger Säure bei 0° (GRIESS, *A.* 120, 126). — Die freie Diazobenzoësäure $C_7H_5O_2N_2(OH)$ wird aus dem Nitrat, durch Alkali, als eine gelbe, sich bald zersetzende Masse gefällt. — Das Nitrat krystallisirt in Prismen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser. Beim Erhitzen explodirt es heftig. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salpetersäure, Stickstoff und Oxybenzoësäure. Bleibt eine wässrige Lösung des Nitrates mit Calcium- oder Baryumcarbonat in der Kälte stehen, so entstehen Oxyazobenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ (siehe Oxybenzoësäure), Oxybenzoësäure und eine braune, amorphe Säure. Wendet man Sodalösung an, so entsteht, neben wenig derselben braunen Säure, noch Bidiazooxybenzoësäure $C_{21}H_{14}N_4O_7$.

$(C_7H_5N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen. — $C_7H_5N_2O_2.Cl.AuCl_3$ (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 102). Beim Zerlegen des in Alkohol vertheilten Salzes mit Schwefelwasserstoff wird Thiooxybenzoësäure $C_7H_6O_2S$ gebildet, neben Benzoësäure und Chlorbenzoësäure. — $C_7H_5N_2O_2.Br_3$. *Darstellung.* Fällt beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Diazobenzoësäurenitrat mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure als öliger Niederschlag aus, der bald zu gelben Prismen erstarrt. — Liefert beim Kochen mit Alkohol m-Brombenzoësäure (GRIESS, *A.* 135, 121). — $C_7H_5N_2O_2.HSO_4$. *Darstellung.* Man leitet in einen dünnen Brei von m-Amidobenzoësäure und verdünnter

uCl_3. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol).

etersaures Diazobenzamid $C_7H_8N_4O_4 = NH_2.CO.C_6H_4.N_2.NO_3$. *Bildung.* inwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von Amidobenzamid in Aether- GRIESS, *A.* 120, 127). — Nadeln. Geht beim Kochen mit Wasser in Oxybenzoë- . $C_6H_3(OH).CO.NH_2$ über. — $(C_7H_6N_3O.Cl)_2.PtCl_4$.

. $C_7H_5N_3O_2 = N : N : N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Diazobenzoësäureperbromid ,.Br_3 und Ammoniak (GRIESS, *Z.* 1867, 164). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: cht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in kochendem Wasser, fast unlöslich ı. — Einbasiche Säure. — Das Silbersalz $C_7H_4AgN_3O_2$ ist ein farbloser, amorpher ag.

il $OH.N_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Das salpetersaure Salz $CN.C_6H_4.N_2.NO_3$ ent- der Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Amidobenzonitril, in Gegenwart überschüssiger Salpetersäure (GRIESS, *B.* 2, 370). — Das salpetersaure Salz rt in explosiven Nadeln oder Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer lös- — $C_7H_4N_3.Br_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine wässrige Lösung des Nitrates mit ıng von Brom in Bromwasserstoffsäure. — Gelbrothe, undeutliche Prismen. — Das saure Salz zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff, Schwefelsäure und m-Oxy- enitril $C_6H_4(OH).CN$.

obenzonitrilimid $C_7H_4N_4 = N : N : N.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus dem Per- $C_7H_4N_2Br_3$ und wässrigem Ammoniak. — Zolllange, hellgelbe Nadeln (aus Schmelzp.: 57°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol.

etersaure Tribromdiazobenzoësäure $C_7H_2Br_3N_3O_5 = NO_3.N_2.C_6HBr_3.CO_2H$. . Beim Eintragen von Tribrom-m-Amidobenzoësäure in rauchende Salpetersäure kochen der Lösung. Man fällt hierauf mit Wasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* – Nadelförmige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter äure. Explodirt beim Erhitzen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

obenzoësulfonsäure $SO_3H.N_2.C_6H_4.CO_2H$ s. Hydrazinbenzoësäure.

iazobenzoësäure. Das Nitrat $C_7H_5N_2O_2.NO_3$ bildet weiße, sehr explosive (GRIESS, *J.* 1864, 353).

d. *Bildung.* Das salpetersaure Salz $NH_2.CO.C_6H_4.N_2.NO_3$ entsteht bei der ng von salpetriger Säure auf salpetersaures p-Amidobenzamid (GRIESS, *Z.* 1866, 1). l $C_7H_5N_3O_2 = N_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Perbromid $CO_2H.C_6H_4.N_2Br_3$ noniak (GRIESS, *Z.* 1867, 164). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 185°.

o-p-Diazobenzoësäure $C_7H_3N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)\langle{N \atop CO_2}\rangle N$. *Bildung.* Beim

Diazoimidobenzoësäuren $C_7H_5N_3O_2 = N\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_4.CO_2H$. 1. β-Diazoimidobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2 + xH_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurer (a-)o-Diamidobenzoësäure mit Natriumnitrit (GRIESS, *B.* 2, 436). — Kurze Nadeln. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser und nur spurenweise in kaltem. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Starke einbasische Säure. Wird von rauchender Salpetersäure, in der Wärme, nicht verändert.

2. γ-Diazoimidobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2 + xH_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurer (v-)o-Diamidobenzoësäure mit Natriumnitrit (GRIESS, *B.* 2, 436). — Lange, haarfeine Nadeln. In kochendem Wasser etwas leichter löslich als die β-Säure. Verliert das Krystallwasser bei 100°.

Azosäure $C_{14}H_{13}N_5O_4$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer (keine freie Salzsäure enthaltenden) wässrigen Lösung von salzsaurer p-Diamidobenzoësäure mit Natriumnitrit (GRIESS, *B.* 5, 200). — Lange Nadeln oder schmale Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. Explodirt beim Erhitzen. Löst sich nicht in Alkalien. Löst sich in Mineralsäuren, dabei Verbindungen eingehend. Das salzsaure Salz bildet leicht lösliche, sechsseitige Blättchen. Es liefert ein Golddoppelsalz.

Diazoamidobenzoësäuren $C_{14}H_{11}N_3O_4 = CO_2H.C_6H_4.NH.N:N.C_6H_4.CO_2H$.

1. m-Säure ($CO_2H:NH — N_2:CO_2H = 3:1 — 1^1:3^1$). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoësäure (GRIESS, *A.* 117, 2); beim Vermischen von m-Amidobenzoësäure mit einer wässrigen Lösung von m-Diazobenzoësäurenitrat (GRIESS, *J.* 1864, 353). — Orangegelbe Krystallkörner. Verpufft bei 180°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren — selbst Essigsäure — unverändert gefällt. Zerfällt beim Kochen mit HCl, HBr, HJ, HFl in Stickstoff, Amidobenzoësäure und Chlorbenzoësäure, resp. Brombenzoësäure u. s. w. Mit Blausäure gelingt eine analoge Spaltung nicht (HÜBNER, CUNZE, *A.* 135, 107). Bromwasser erzeugt Monobrom- und Tribrombenzoësäure. Beim Kochen mit Wasser und Jod erhält man Jodoxybenzoësäure (GRIESS); mit Jodcyan oder Jodäthyl entsteht bei 100° m-Jodbenzoësäure (HÜBNER, CUNZE). Lässt man salpetrige Säure auf eine kochende wässrige Lösung von m-Amidobenzoësäure einwirken, so erhält man Nitrooxybenzoësäure. Verwendet man hierbei eine alkoholische Lösung, so entsteht Benzoësäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt Trinitrooxybenzoësäure. — Zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien zersetzen sich leicht in wässriger Lösung. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht, neben Amidobenzoësäure, eine Säure $C_{14}H_{10}O_5$.

Salze: GRIESS. — $(NH_4)_2.C_{14}H_9N_3O_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Mikroskopische Nadeln; sehr leicht zersetzbar. — $K_2.\bar{A}$. Gelbliche Krystallwarzen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in concentrirter Potaschelösung, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}$ (bei 100°). Gelblichweifser Niederschlag, fast unlöslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Grünlichgelber, gelatinöser Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{15}N_3O_4 = (CH_3)_2.C_{14}H_9N_3O_4$. *Darstellung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von m-Amidobenzoësäuremethylester. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 160° (GRIESS, *A.* 117, 12).

Aethylester $C_{18}H_{19}N_3O_4 = (C_2H_5)_2.C_{14}H_9N_3O_4$. Goldgelbe, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether. Verhält sich gegen verdünnte Säuren wie eine schwache Base (GRIESS).

2. p-Säure ($CO_2H:NH—N_2:CO_2H = 4:1—1':4'$). *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte, alkoholische Lösung von p-Amidobenzoësäure mit einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* 128, 269). — Orangegelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

3. m-Diazo-p-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH—N_2:CO_2H = 4:1—1':3'$). *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäurenitrat und p-Amidobenzoësäure (GRIESS, *J.* 1864, 353).

4. p-Diazo-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH—N_2:CO_2H = 3:1—1':4'$). *Bildung.* Aus p-Diazobenzoësäurenitrat und m-Amidobenzoësäure (GRIESS).

Diazobenzol-m-Amidobenzoësäure $C_{13}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen einer wässrigen Lösung von Diazobenzolnitrat mit m-Amidobenzoësäure (GRIESS, *A.* 137, 62). — Kleine gelbe, undeutliche Blätter oder Krystallkörner (aus Aether). Sehr leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. — $C_{13}H_{11}N_3O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelblich-weifse, rundliche Blättchen.

Aethylester $C_{15}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und Amidobenzoësäureester. — Hellgelbe Blättchen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol oder Aether. — $(C_{15}H_{15}N_3O_2.2HCl).PtCl_4$.

Diazo-p-Brombenzol-m-Amidobenzoësäure $C_{13}H_{10}BrN_3O_2 = C_6H_4Br.N_2.NH$

rothe, rhombische oder sechsseitige Blättchen mit violettem Flächenschimmer
hol). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem in Aether und in kochendem Wasser. Schmelzp.: 125°. Einbasische Säure. sich nicht mit Säuren. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure. Wird und Salzsäure oder Schwefelammonium in Anilin und Diäthylamidobenzoësäure — $Ba(C_{17}H_{18}N_3O_2)_2$ (bei 110°). Rothgelbe, kurze Nadeln. — Ag.Ä. Tief blutrother, tallinischer Niederschlag.

razinbenzoësäuren $C_7H_8N_2O_2 = NH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. 1. o-Hydrazinbenzoë-*ildung*. Vrgl. m-Hydrazinbenzoësäure. — *Darstellung*. Zu der Lösung von 1 Thl. Anthranilsäure in 3 Thln. Wasser und 1 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,14) giebt r Abkühlen, die theoretische Menge Natriumnitrit und dann sofort eine concentrirte, kalische Lösung von überschüssigem Natriumsulfit. Die hellgelb gewordene Lösung mit Essigsäure an und trägt Zinkstaub bis zur Entfärbung ein. Hierauf sättigt man unter Abkühlen mit Salzsäuregas, krystallisirt das gefällte Hydrochlorid aus wenig asser um (wobei etwas o-Diazobenzoësäureimid $C_7H_5N_3O_2$ zurückbleibt) und zerlegt es riumacetat (E. FISCHER, *B.* 13, 680).
allinischer Niederschlag, löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und krys-araus in feinen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Reducirt sche Lösung, Silber- und Quecksilbersalze, schon in der Kälte. Zersetzt sich n Aufkochen mit Kalilauge, geht aber beim Erwärmen mit conc. Salzsäure in drid über. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Feine Nadeln. Löst sich leicht in heifsem Wasser daraus durch HCl fast vollständig ausgefällt. Schwer löslich in Alkohol.

ydrid $C_7H_6N_2O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle NH$. *Darstellung*. Man erhitzt o-Hydrazinbenzoë-ohlensäurestrome rasch auf 220—230°. — Krystalle. Lässt sich, bei vorsichtigem Er-ublimiren. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. starke Säure. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und Quecksilbersalze, aber aus ammoniakalischer Silberlösung, schon in der Kälte, einen Silber-).

[ydrazinbenzoësäure. *Bildung*. Man stellt zunächst m-Diazobenzoë-uresalz $SO_3K.N_2.C_6H_4.CO_2H$ dar, indem man in eine kalte, concentrirte on 2 Thln. Kaliumsulfit K_2SO_3 allmählich 1 Thl. mit Wasser angerührtes m-Di-säurenitrat einträgt, einige Minuten lang gelinde erwärmt und dann mit über-Salzsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Salz $C_7H_5O_2.N_2.SO_3K$ in , langen, schmalen Blättchen, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen. Beim Be-

imid, Anilin und Amidobenzoësäure. $C_6H_5N_2.NO_3 + C_7H_8N_2O_2 = C_7H_5N_3O_2 + C$ $NH_2.HNO_3 = C_6H_5N_3 + C_6H_4(NH_2).CO_2H.HNO_3$. Dieselben Produkte werden auch der Reaktion von Diazobenzoësäurenitrat auf Phenylhydrazin erhalten (vrgl. FISCHER 10, 1335). — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Nadeln oder lange, schmale Blättchen. Leicht löslich in hei Wasser, ziemlich schwer in kaltem. — $Ba(C_7H_7N_2O_2)_2 + 4H_2O$. Kleine Warzen, in W sehr leicht löslich.

Schwefelhaltige Derivate der Benzoësäure. Der Sauerstoff in der Ben säure kann theilweise oder ganz durch Schwefel vertreten werden:



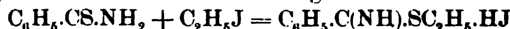
$C_6H_5.COOH$	$C_6H_5.COSH$	$C_6H_5.CS.OH$	$C_6H_5.CS.SH$
Benzoësäure	α-Thiobenzoësäure	β-Thiobenzoësäure	Dithiobenzoësäur

In der Fettsäurereihe sind bisher nur die der α-Thiobenzoësäure entspreche Derivate bekannt. Sie zeigen in Bildungsweise und Verhalten eine vollkommene Ü einstimmung mit der α-Thiobenzoësäure.

Ganz wie die α-Thiosäuren sich durch die Einwirkung von Säurechloriden auf l darstellen lassen, gewinnt man die Dithiosäuren durch Behandeln des Trichlorids C_6H_5. mit Schwefelkalium: $C_6H_5.CCl_3 + 2K_2S = C_6H_5.CS_2K + 3KCl$. Die β-Thiobenzoësäu bisher nur durch Oxydation ihres Aldehyds $C_6H_5.CHS$ erhalten worden.

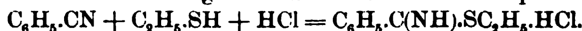
Sehr leicht entsteht das Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ durch direktes Anlagern H_2S an Benzonitril. Die Alkylderivate des Thiobenzamids (z. B. $C_6H_5.CS.NH.C$ werden bei vielen Reaktionen gebildet (vrgl. Thiacetanilid).

Der Sauerstoff der α-Thiobenzoësäure kann durch den zweiwerthigen Imidrest ersetzt werden. Die so gebildeten Thioimidsäuren [z. B. $C_6H_5.C(NH)SH$] sind freien Zustande nicht existenzfähig. Man kennt nur ihre Ester, welche durch di Addition von Alkyljodüren u. s. w. an Thiamide gebildet werden:



$$C_6H_5.CS.NH_2 + C_2H_5J = C_6H_5.C(NH).SC_2H_5.HJ$$

oder durch Behandeln eines Gemenges von Säurenitril und Mercaptan mit Salzsäur



$$C_6H_5.CN + C_2H_5.SH + HCl = C_6H_5.C(NH).SC_2H_5.HCl.$$

In beiden Fällen entstehen Salze der (basischen) Thioimidsäureester. Die freien Thi sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in Säurenitril und Mercaptane.

Die Benzoësäure vermag sich (wie die gesättigten) Fettsäuren mit 1 und 2 Mol. zu verbinden. Es entstehen sehr beständige Sulfonsäuren:



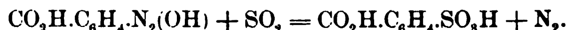
$$CO_2H.C_6H_4.SO_3H. \qquad CO_2H.C_6H_3(SO_3H)_2.$$

Dieselben Säuren können auch durch Oxydation von Sulfonsäuren der Kohlenwasser dargestellt werden:



$$CH_3.C_6H_4.SO_3H + O_3 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H + H_2O$$

oder durch Behandeln der Diazoderivate der Amidobenzoësäure mit alkoholis schwefliger Säure:



$$CO_2H.C_6H_4.N_2(OH) + SO_2 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H + N_2.$$

Von der Benzoësulfonsäure existiren natürlich drei isomere Formen. Das direkte dukt der Einwirkung von SO_3 auf Benzoësäure ist jedenfalls ein m-Derivat.

Thiobenzoësäuren C_7H_6OS. 1. a-Thiobenzoësäure $C_6H_5.CO.SH$. *Bild* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine alkoholische L von Schwefelkalium H_2S; beim Kochen von Phenylbenzoat oder von Benzoësäure drid mit alkoholischem KHS (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* 1868, — Schweflig riechendes Oel; erstarrt im Schnee und schmilzt dann gegen 24°. Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich bei der Destillation für sich. Unlöslich in W in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Diese Lösungen sch beim Stehen an der Luft Krystalle von Benzoyldisulfid $(C_7H_5O)_2S_2$ aus. Derselbe K bildet sich (neben Benzoësäure) bei der Oxydation von Thiobenzoësäure mit Salpeters ebenso bei der Einwirkung von Jod auf das Kaliumsalz oder beim Versetzen einer holischen Lösung des Kaliumsalzes mit Eisenchlorid. Eine wässrige Lösung des Ka salzes giebt mit Kupfervitriol einen grünlichgelben Niederschlag, der nach e Zeit Benzoyldisulfid enthält. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des Ka salzes einen violettbraunen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird.

$K.C_7H_5OS$. Gelbliche Tafeln und Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in h absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 220°) Blättchen sehr leicht löslich in Alkohol. — Weifser Niederschlag, schwärzt sich beim Erwärmen. Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. G weifser Niederschlag.

Aethylester $C_9H_{10}SO = C_2H_5.C_7H_5OS$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Be

uf, mit Aether übergossenes, Bleimercaptid $Pb(C_2H_5S)_2$. (TÜTSCHEW, *J.* 1863, Gelbes, schweres, nach Mercaptan riechendes Oel. Siedep.: 242—243°. Zerfällt :hen mit alkoholischem Kali in Mercaptan und Benzoësäure und durch alkoholisches Mercaptan und Thiobenzoësäure. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen ure und Aethylsulfonsäure $C_2H_5.SO_3H$. (E., L., M.); wie die Salpetersäure wirkt bermangansäure (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 463).

ımylester $C_{12}H_{16}SO = S.C_5H_{11}.C_7H_5O$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zer. bei 271°. (E., L., M.).

ɔnylester $C_{13}H_{10}SO = C_6H_5.C_7H_5OS$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thiophenol zoylchlorid (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1635). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). p.: 56°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$,CS_2. Zerfällt beim Verseifen i in Thiophenol und Benzoësäure. Trocknes Chlor erzeugt C_7H_5OCl, p-$C_6H_4Cl_2$ orschwefel; mit feuchtem Chlor erhält man Benzoësäure, Benzolsulfonsäurechlorid iure) und HCl.

ızylester $C_{14}H_{12}SO = C_6H_5.CH_2.C_7H_5O.S$. *Bildung.* Aus Benzylmercaptan und :hlorid (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1285). — Asymmetrische Krystalle. Schmelzp.: ʟeicht löslich in Alkohol, Benzol und heifsem Eisessig. Wird von alkoholischem cht in Benzylmercaptan und Benzoësäure gespalten. Mit $KMnO_4$ entstehen iure und Benzylsulfonsäure.

'olylester $C_{14}H_{12}SO = CH_3.C_6H_4.C_7H_5O.S$. *Bildung.* Aus p-Thiokresol und :hlorid (SCHILLER, OTTO). — Grofse Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. h löslich in Benzol, Aether und CS_2.

hydrid (Benzoylsulfid) $C_{14}H_{10}SO_2 = (C_7H_5O)_2S$. *Bildung.* Bei der Einvon Benzoylchlorid auf thiobenzoësaures Kalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, HEW, *Z.* 1868, 357). — Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 48°. Unlöslich ›er und in kalten Akalien, leicht in Aether. Zersetzt sich bei der Destillation. ı leicht beim Erwärmen mit Ammoniak, unter Bildung von Benzamid und Thioben-. Mit alkoholischem Aetzkali entstehen Benzoësäure und Thiobenzoësäure, mit ›chem KHS nur Thiobenzoësäure.

ızoyldisulfid $C_{14}H_{10}S_2O_2 = (C_7H_5O)_2S_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation einer von Thiobenzoësäure an der Luft (CLOËZ, *A.* 115, 27); beim Versetzen einer Lön thiobenzoësaurem Kalium mit Jod, Eisenchlorid oder Kupfervitriol (ENGELHARDT, INOW, MALYSCHEW). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelblei; man, statt des trocknen, mit Aether vermischtes Schwefelblei an, so wird daneben ıiobenzoësäureanhydrid gebildet (E., L., M.). Bei der Einwirkung von Benzoylauf eine alkoholische Lösung von KHS (?). (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 4, 59). Beim ı von Benzoësäureanhydrid in einem Strome trockenen Schwefelwasserstoffes auf IOSLING, *A.* 118, 304). — Grofse Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus CS_2). t bei 128° und nimmt einige Grade höher eine violettrothe Farbe an (E., L., M.). h in Wasser und in wässrigem Ammoniak. Ziemlich leicht löslich in kochendem lkohlenstoff, schwerer in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. Salpeternd wässrige Kalilauge sind ohne Wirkung. Mit alkoholischem Kali entstehen äure und Thiobenzoësäure, mit alkoholischem KHS nur Thiobenzoësäure.

Thiobenzoësäure. $C_6H_5.CS.OH + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen Benzylidensulfid $C_6H_5.CHS$ (Produkt der Einwirkung von Benzylidenchlorid S — s. Bittermandelöl) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Daneben werden lsäure und viel Benzoësäure erzeugt (FLEISCHER, *A.* 140, 236). Man neutralisirt ktionsprodukt mit Soda, dampft ein und versetzt die conc. Lösung mit Salzsäure,

setzt die Lösung mit Wasser, filtrirt abermals und fällt nun mit Bleizucker zuerst Schwefelblei und dann rothes dithiobenzoësaures Blei. Letzteres wird aus kochendem Xylol umkrystallisirt. — Die freie Säure gewinnt man aus dem Bleisalze mit Salzsäure. Sie ist ein schweres, dunkelviolettrothes, leicht zersetzbares Oel. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Die verdünnte ätherische Lösung ist carminroth. — Die freie Säure wandelt sich an der Luft in ein Harz um, von der Formel $C_{14}H_{10}S_3$ bis $C_{14}H_{10}S_4$. Dieses Harz ist unlöslich in verdünnten Alkalien, Alkohol und Aether. Es löst sich leicht in CS_2. Beim Kochen mit alkoholischem Aetzkali werden K_2S und Kaliumbenzoat gebildet. Salpetersäure oxydirt das Harz zu Schwefelsäure und Benzoësäure. — $Hg(C_7H_5S_2)_2$. Bräunlichgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Krystallisirt aus Alkohol in röthlichgoldgelben Blättchen. — $Pb(C_7H_7S_2)_2$. Mennigrother Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Xylol in feinen, rothen Nadeln. Beim Behandeln mit Schwefelammonium u. s. w. erhält man das Ammoniaksalz u. s. w. — $Ag.C_7H_5S_2$. Rothbrauner Niederschlag.

Amid (Thiobenzamid) $C_7H_7NS = C_6H_5.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von ... in eine, mit etwas Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung von Benzonitril (CAHOURS, 1847/48, 595). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 115—116° (BERNTHSEN, *B.* 10, 1241). Zerfällt durch Quecksilberoxyd in Benzonitril, HgS und Wasser. Alkoholisches Jod erzeugt den Körper $C_{14}H_{10}N_2S$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische, durch Essigsäure neutral gehaltene, Lösung von Thiobenzamid entstehen: amorphes und krystallisirtes β-Benzylidensülfid C_7H_6S (Schmelzp.: 225°), H_2S, Benzylamin, wenig Benzonitril und Bittermandelöl u. a. Körper (KLINGER, *A.* ... 48). Durch Zink und Salzsäure wird Thiobenzamid, in alkoholischer Lösung, zu Benzylamin reducirt (HOFMANN, *B.* 1, 102).

Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S = S<\begin{matrix}C_6H_5.C:N \\ | \\ C_6H_5.C:N\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thiobenzamid mit einer alkoholischen Jodlösung (HOFMANN, *B.* 2 ... $2C_7H_7NS + 4J = C_{14}H_{10}N_2S + 4HJ + S$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. ... Destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, ... Sehr beständig. Wird beim Erhitzen mit mäfsig starker Salpetersäure, im Rohr auf ... nicht zersetzt. Bei sehr langem Kochen mit Kali werden Ammoniak und Benzoësäure gebildet. Wird, in alkoholischer Lösung, von Zink und Salzsäure übergeführt in

Base $C_{14}H_{14}N_2 = \begin{matrix}C_6H_5.CH.NH \\ C_6H_5.CH.NH\end{matrix}$ (?). (Isomer mit Aethenyldiphenylamidin S. ... $C_{14}H_{10}N_2S + 6H = C_{14}H_{14}N_2 + H_2S$. Bei dieser Reduktion entstehen zugleich ... und Benzonitril (WANSTRAT, *B.* 6, 335). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp. ... Löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich alkalisch. ... kohlt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure, unter Entwicklung von SO_2. — $C_{14}H_{14}$... (bei 100°). — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Imidothiobenzoëäthyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5.C(NH).S.C_2H_5$. *Bildung.* ... salzsaure Salz entsteht aus Benzonitril, Mercaptan und HCl; das jodwasserstoffsaure Salz aus Thiobenzamid und $C_2H_5.J$ (BERNTHSEN, *A.* 197, 348). — Der freie Aether ... den Salzen mit Natron abgeschieden, ist ölig. Zerfällt leicht in Benzonitril und Mercaptan. $C_9H_{11}NS = C_6H_5.CN + C_2H_5.SH$. Die alkoholische Lösung desselben giebt mit ... salzen ($CuSO_4$, $HgCl_2$ ...) Niederschläge.

$C_9H_{11}NS.HCl$. *Bildung.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemenge von $C_6H_5.C$... $C_2H_5.SH$. — Kurze, dicke Prismen. Zersetzt sich schon unter dem Schmelzpunkte (188°) ... leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. ... $(C_9H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. — $C_9H_{11}NS.HJ$. *Bildung.* Aus Thiobenzamid $C_6H_5.C$... und C_2H_5J bei 100°. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 142°.

Isoamyläther $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5.C(NH).SC_5H_{11}$. *Bildung.* Leitet man Salzsäure in ein Gemisch gleicher Aequivalente Benzonitril und Isoamylmercaptan, so scheiden sich sehr bald Krystalle der Verbindung $C_6H_5.C(NH).SC_5H_{11}.HCl$ ab. Natronlauge fällt ... die freie Base als eine leicht bewegliche Flüssigkeit (PINNER, KLEIN, *B.* 11, ... $C_6H_5.CN + C_5H_{11}.SH + HCl = C_6H_5.C(NH).SC_5H_{11}.HCl$.

Benzyläther $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5.C(NH).S.C_7H_7$. Das salzsaure Salz $C_{14}H_{13}N$... entsteht aus Thiobenzamid und Benzylchlorid oder aus Benzonitril, Benzylmercaptan und HCl (BERNTHSEN, *A.* 197, 350). — Tafeln. Schmelzp.: 181°. Der freie Aether ... weniger beständig als der Aethyläther.

Thiobenzanilid $C_{13}H_{11}NS = C_6H_5.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben ... benzamid, NH_3 und Anilin, beim Ueberleiten von H_2S bei 130° über Benzenylphenyl... $C_6H_5.C(NH).NH.C_6H_5$; ebenso aus Benzenyldiphenylamidin $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$...

)°; beim Erhitzen von Benzenylphenylamidin mit CS_2 auf 100—120°. C_6H_5. C_6H_5) + CS_2 = $C_6H_5.CS.NH(C_6H_5)$ + CNSH. Aus Benzenyldiphenylamidin ei 130—140°. $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$ + CS_2 = $C_6H_5.CS.NH.C_6H_5$ + (Phenylsenföl) (BERNTHSEN, *A.* 192, 31). Beim Einleiten von H_2S in eine g von Benzanilidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$ (LEO, *B.* 10, 2133). Aus Benz- P_2S_5 (BERNTHSEN, *B.* 11, 503). — *Darstellung.* Man erwärmt vorsichtig 1 Thl. it $^1/_2$ Thle. P_2S_5, zieht die Masse mit warmem Alkohol aus, giebt Natronlauge zur st in Wasser aus und fällt mit HCl (BERNTHSEN). — Gelbe dünne Tafeln n (aus Alkohol). Schmelzp.: 97,5—98,5° (B.). Fast unlöslich in kochendem cht löslich in verdünnter Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar; sehr ı in Alkohol und noch leichter in Aether. Geht beim Erhitzen mit trocknem der mit alkoholischem Kali auf 150° in Benzanilid über. Giebt beim mit salzsaurem Anilin Benzenyldiphenylamidin. Zerfällt beim Erhitzen mit n H_2S und Benzoësäure. Jod ist ohne Wirkung auf Thiobenzanilid (LEO). ockenen Destillation von Thiobenzamid entweicht H_2S, und es geht ein $H_{20}N_2S_2$ über, der aus Aetheralkohol in prismatischen Nadeln krystallisirt und 12,5° schmilzt (LEO).

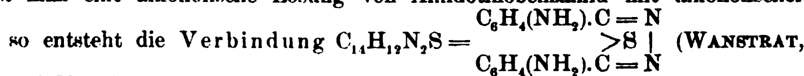
ıylthiobenzamid $C_{19}H_{15}NS = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben id, NH_3 und Diphenylamin, beim Erhitzen von Benzenylisodiphenylamidin im sserstoffstrome auf 130—135°. $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2 + H_2S = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$ ıs Benzenylisodiphenylamidin und CS_2 bei 130—140°. $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2$ $H_5.CS.N(C_6H_5)_2$ + CNSH (BERNTHSEN, *A.* 192, 37). — Dunkelgelbe, trikline us einem Gemische von Alkohol und Benzol). Unlöslich in kaltem Wasser, ch in kaltem Alkohol. Schmelzp.: 150—151°. Die alkoholische Lösung wird er Quecksilberoxyd nicht angegriffen. Sie giebt mit $HgCl_2$ einen weißen, mit einiger Zeit, einen gelben Niederschlag.

ınztoluid $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5.CS.NH(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Beim Einleiten ı eine Benzollösung des Chlorids von Benztoluid (aus Benztoluid und PCl_5) , 2134). Aus CS_2 und Benzenyltolylamidin $C_6H_5.C(NH).NH(C_7H_7)$ (BERNTHSEN, R, *B.* 11, 1759). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 128—129°.

rdithiobenzoësäure $C_6H_4Cl.CS_2H$. *Bildung.* Aus p-Chlorbenzotrichlorid , und alkoholischem Schwefelkalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, e freie Säure wird als ein violettrothes Oel gefällt. — $Hg(C_7H_4ClS_2)_2$. Bräun- iederschlag. Krystallisirt aus kochendem Alkohol in kleinen, grünlich goldglänzenden - $Pb.\bar{A}_2$ Mennigrother Niederschlag. Krystallisirt aus Benzol oder CS_2 in feinen, ln.

thiobenzamide $C_7H_8N_2S = NH_2.C_6H_4.CS.NH_2$. 1. m-Amidothiobenz- *dung.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzonitril mit Schwefelammonium (HOF- 860, 353). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aether. sich mit Säuren. Zerfällt wenige Grade über 100° in H_2S und Amido- (HOFMANN, *B.* 1, 197).

:t man eine alkoholische Lösung von Amidothiobenzamid mit alkoholischer



so entsteht die Verbindung $C_{14}H_{12}N_2S = \begin{matrix} C_6H_4(NH_2).C=N \\ C_6H_4(NH_2).C=N \end{matrix} > S$ | (WANSTRAT, $2C_7H_8N_2S + 4J = C_{14}H_{12}N_2S + 4HJ + S$. — Der Körper krystallisirt aus sser in feinen Nadeln. Schmelzp.: 128—129°. Er löst sich in Alkohol, Aether, l. Schwache Base. — $C_{14}H_{12}N_2S.2HCl.PtCl_4$.

idothiobenzamid. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzonitril und conc. Schwefel- (ENGLER, *A.* 149, 299). — Krystalle. Schmelzp.: 170°. Ziemlich leicht lös- ohol.

enzoësäuren $C_7H_6SO_5 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H$. 1. o-Sulfobenzoësäure. Entsteht, neben dem Imid, bei der Oxydation von o-Toluolsulfonsäureamid $SO_2.NH_2$ mit Chamäleonlösung. Aus dem Imid gewinnt man die Säure durch sselben mit conc. HCl, im Rohr, auf 150° (FAHLBERG, REMSEN, *B.* 12, 473). en des Diazoderivates der o-Amidobenzoësäure mit alkoholischer schwefliger SINGER, *B.* 12, 1349). — Große, monokline Tafeln (aus Wasser). Schmilzt tzung bei 240°. Nicht zerfließlich. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali glatt ure über. — $K.C_7H_5SO_5$. Große, monokline Tafeln. — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 2^1/_2H_2O$. Wasser weniger löslich als das neutrale Salz (F., R.). Hält $2H_2O$ (W.).

$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH$. *Darstellung.* Man digerirt je 10 g o-Toluolsulfamid mit 40 g st in 1 Liter Wasser, 8—10 Stunden lang auf dem Wasserbade, zerstört das freie

Chamäleon durch Alkohol, dampft auf je 200 ccm ein und fällt mit Salzsäure. Das Imid fällt aus, während saures o-sulfobenzoësaures Kalium gelöst bleibt (FAHLBERG, REMSEN). — Krystalle. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem und sehr leicht in Alkohol oder Aether. Schmeckt sehr süfs. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° leicht in NH_3 und o-Sulfobenzoësäure. PCl_5 wirkt nicht ein. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Salicylsäure gebildet. Geht, in Wasser gelöst, in Sulfobenzaminsäure $(CO_2H).C_6H_4.(SO_2NH_2)$ über. Die wässrige Lösung liefert beim Neutralisiren mit Carbonaten Salze jener Säure, die alle sehr süfs schmecken. Mineralsäuren scheiden aus den sulfobenzaminsauren Salzen sofort wieder das Imid aus. Beim Behandeln des Imids mit Alkohol und Salzsäure entsteht kein Sulfobenzaminsäureester.

o-Sulfaminbenzoësaure Salze. $Mg(C_7H_6NSO_4)_2 + 6^1/_2H_2O$. Lange, derbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$ Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether.

2. m-Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Aus Benzoësäure und Schwefelsäure-Anhydrid (MITSCHERLICH, *P.* 32, 227), neben etwas p-Säure (REMSEN). Aus Silbersulfat und Benzoylchlorid bei 140—150°, (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 155; ADOR, OPPENHEIM, *B.* 3, 738; KÄMMERER, *B.* 4, 219). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Vitriolöl (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). Beim Behandeln von m-Diazoamidobenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von SO_2 (WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* 10, 1715). — *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von überschüssigem Schwefelsäureanhydrid in vorher geschmolzene und zerriebene Benzoësäure, bis keine Stücke freier Säure bemerkbar sind. Man braucht dabei nicht abzukühlen. Die dickliche Masse wird in kaltes Wasser getropft, etwa gefällte Benzoësäure abfiltrirt und das Filtrat mit Kalkmilch gesättigt. Man connentrirt die Lösung und fällt mit K_2CO_3. Das Kaliumsalz wird aus Wasser umkrystallisirt (BARTH, *A.* 148, 33). — Nach MITSCHERLICH neutralisirt man die rohe Säure mit Baryt und versetzt das neutrale Baryumsalz mit (1 Mol.) Salzsäure. Es krystallisirt dann das schwerer lösliche saure Baryumsalz aus. — OPPENHEIM empfiehlt, conc. Schwefelsäure in überschüssiges Benzoylchlorid zu giefsen, zu erwärmen und dann das freie Benzoylchlorid im CO_2-Strome abzudestilliren. Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. — Zerfliefsliche Krystalle. Wird von conc. Salpetersäure nicht angegriffen; mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrosulfobenzoësäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure; beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Isophtalsäure gebildet.

Salze: FEHLING, *A.* 27, 322. — Die sauren Salze sind meist weniger löslich in Wasser als die neutralen. — $Na.C_7H_5SO_5 + 2H_2O$ (WIESINGER, VOLLBRECHT). — $K.C_7H_5SO_5 + 2^1/_2H_2O$ und $+ 5H_2O$ (OTTO, *A.* 122, 155). — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 3H_2O$. Monokline Säulen oder Tafeln. Löslich in 20 Thln. Wasser von 20° (MITSCHERLICH); leichter löslich in Alkohol (OTTO); — $Ba.C_7H_4SO_5 + 3H_2O$ (KÄMMERER, CARIUS; OPPENHEIM). Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser (F.). — $Pb.C_7H_4SO_5 + 2H_2O$ Nadeln. Eine kochend gesättigte, wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten (F.). — $Ag_2.C_7H_4SO_5 + H_2O$. Kleine, gelbliche Krystalle (F.); — $Ag.C_7H_5SO_5$(über H_2SO_4 getrocknet). Kleine Warzen (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 50).

Diäthylester $C_{11}H_{14}SO_5 = (C_2H_5)_2.C_7H_4SO_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_7H_4SO_3Cl_2$ und absolutem Alkohol (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 252). — Syrup. Nicht destillirbar. In Wasser in jedem Verhältniss löslich. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Alkohol und Sulfobenzoësäure.

Aethylestersäure $C_9H_{10}SO_5 = SO_3H.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ oder $= (SO_3.C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. Man erhält das Ammoniaksalz beim Behandeln des neutralen Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak oder direckt aus Sulfobenzoësäurechlorid und alkoholischem Ammoniak (LIMPRICHT, USLAR). Zur Darstellung der freien Säure (und ihrer Salze) fällt man das Ammoniaksalz mit Platinchlorid und befreit das Filtrat durch H_2S vom Platin. — Die Säure scheint zu krystallisiren. Alle ihre Salze sind leicht löslich. Erwärmt man das Ammoniaksalz mit Kalkmilch oder Barytlösung, so tritt Spaltung in Alkohol und Sulfobenzoësäure ein. — $NH_4.C_7H_4SO_5(C_2H_5)$. Grofse trikline (KEFERSTEIN, *A.* 106, 385) Tafeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 185°. Bei der Destillation treten H_2O, SO_2, Benzonitril und Benzoësäure auf. — $Na.\bar{A}$ (bei 100°). — $Ba\bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, rhombische Tafeln.

Sulfobenzoësäurechlorid $C_7H_4SO_3Cl_2 = SO_2Cl.C_6H_4.COCl$. *Darstellung.* 1 Thl. bei 100° getrocknete Sulfobenzoësäure wird mit 2 Thln. PCl_5 erwärmt und das gebildete $POCl_3$ abdestillirt (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 250). — Gelbbraunes, dickflüssiges Oel. Zerfällt bei der Destillation in SO_2 und m-Chlorbenzoylchlorid $C_6H_4Cl.COCl$. Wird von kaltem Wasser nur sehr langsam angegriffen. Alkoholisches Ammoniak erzeugt äthylsulfobenzoësaures Ammoniak. Mit absolutem Alkohol erhält man Sulfobenzoësäureester. Beim Erhitzen mit PCl_5, auf 140—150° im Rohr, wird m-Chlorbenzoylchlorid gebildet. $C_7H_4SO_3.Cl_2 + PCl_5 = C_7H_4ClO.Cl + SOCl_2 + POCl_3$ (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 159).

Sulfobenzoësäuresemichlorid $C_7H_5SO_4.Cl = C_6H_4.SO_3H.C_6H_4.COCl = SO_2Cl.$ $H_4.CO_2H$(?). *Bildung.* Aus 1 Mol. Sulfobenzoësäure und 1 Mol. PCl_5 oder bei **gerem Stehen** des Chlorids $C_7H_4SO_3.Cl_2$ mit Wasser (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106,). — **Krystallinisches** Pulver. Leicht löslich in Aether und daraus in Warzen krystalli**sird. Löslich** in kaltem Alkohol. Unlöslich in kaltem Wasser; zerfällt durch kochendes **sser** in HCl und Sulfobenzoësäure.

Amid $C_7H_8N_2SO_3 + H_2O = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid $H_4SO_3.Cl_2$ und conc. wässrigem Ammoniak (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 253). — Krystalli**t aus absolutem** Alkohol in wasserfreien, kleinen Krystallen. Das wasserhaltige **aid bildet** kleine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Weingeist und in heifsem Wasser, **nig** löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Verliert das Krystall**sser** nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°; das wasserfreie Amid schmilzt bei)°. PCl_5 (1 Mol.) wirkt beim Erwärmen auf Sulfobenzamid ein und erzeugt das Imidlorid $C_7H_7ClN_2SO_2 = C_6H_4\langle{}^{CCl:NH}_{SO_2.NH_2}$. $C_7H_4SO_3(NH_2)_2 + PCl_5 = C_7H_7ClN_2SO_2 +$ $)Cl_3$ + HCl. Das Imidchlorid zerfällt bei der Destillation unter Bildung von m-Chlor**zonitril.** $C_7H_7ClN_2SO_2 = C_6H_4Cl.CN + SO_2 + NH_3$. Bei der Destillation des Imid**lorids mit** PCl_5 entsteht ebenfalls m-Chlorbenzonitril und daneben $POCl_3$ und Chlor**wefel.** — Wasser und Ammoniak entziehen dem Imidchlorid Salzsäure und erzeugen

Sulfaminbenzonitril $C_7H_6N_2SO_2 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CN$. Dasselbe krystallisirt aus **kohol. Schmelzp.:** 151—152° (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 428). Es löst sich in Kali und **rd beim** Kochen damit in NH_3 und Sulfobenzaminsäure gespalten (LIMPRICHT, USLAR, 106, 32).

m-Sulfobenzaminsäure $C_7H_7NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Er**rmen** von Sulfobenzamid oder äthylsulfobenzoësaurem Ammoniak mit conc. Kalilauge **f 100°** (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 36). Bei der Einwirkung von SO_3 auf Benzonitril **d Behandeln** des Produktes mit Wasser (ENGELHARDT, *A.* 108, 343). — Schuppen **s heifsem** Wasser). Schmilzt oberhalb 200°. Erhält man die Säure einige Zeit im **hmelzen** und löst dann die Masse in Wasser, so hält die Lösung NH_3 und m-Sulfo**nzoësäure.** Kaum löslich in kaltem Wasser, mehr in Aether, leicht in Alkohol. — $(C_7H_6NSO_4)_2$ (bei 123°) (E.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (L., U.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln (aus **ifsem** Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser (L., U.).

Aethylester $C_9H_{11}NSO_4 = C_2H_5.C_7H_6NSO_4$. *Bildung.* Entsteht aus dem Silbersalz **d Jodäthyl** oder beim Behandeln der Sulfobenzaminsäure mit Alkohol und Salzsäure. Löst **an Sulfobenzoësäurechlorid** $C_7H_4SO_3.Cl_2$ in absolutem Alkohol, dampft im Wasserbade **n und** löst den Rückstand in alkoholischem Ammoniak, so krystallisirt aus der Lösung **nächst** Salmiak, dann Sulfobenzaminsäureester und zuletzt äthylsulfobenzoësaures **mmoniak** (LIMPRICHT, USLAR). — Monokline Krystalle (KEFERSTEIN, *A.* 106, 387). Leicht **slich** in warmem Weingeist und Aether, weniger in kochendem Wasser.

Chlorid $NH_2.SO_2.C_6H_4.COCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Sulfobenz**minsäure** mit ($1^1/_2$ Mol.) PCl_5, zuletzt auf 150—200° (L., U.). — Bernsteingelbes Oel. **Zerfällt** bei der Destillation in m-Chlorbenzonitril, SO_2 u. s. w. Wird von Wasser in HCl **md Sulfobenzaminsäure** zerlegt. Mit Ammoniak entsteht Sulfobenzamid.

Sulfobenzanilid $C_{19}H_{16}N_2SO_3 = NH(C_6H_5).SO_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* **Aus dem** Chlorid $C_7H_4SO_3Cl_2$ und Anilin (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 258). — Kleine **Krystalle** (aus Alkohol). Leicht löslich in heifsem Weingeist und Aether, schwer in **eifsem** Wasser.

Isomere Sulfobenzaminsäuren. Erwärmt man Sulfobenzaminsäure blos mit 1 Mol. Cl_5, so geht sie in eine amorphe Modifikation über. Man destillirt das gebildete **Phosphoroxychlorid** ab und wäscht den Rückstand mit Aether und Alkohol (L., U.).

Die amorphe Sulfobenzaminsäure ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. **ie zerlegt** Carbonate, bildet aber nur amorphe Salze. Beim Erhitzen mit Wasser auf 70—180° geht sie wieder in gewöhnliche Sulfobenzaminsäure über. Ihr Baryumsalz $a(C_7H_6NSO_4)_2 + 4H_2O$ ist leicht löslich in Wasser und bildet eine glasglänzende, **röde** Masse.

Unterwirft man ein Gemenge von (1 Mol.) Sulfobenzaminsäure und ($1^1/_2$ Mol.) PCl_5 **r Destillation**, so geht, neben Chlorbenzonitril und Chlorbenzoylchlorid, eine kleine **enge eines** Sulfobenzaminsäurechlorids über. Man kocht das Destillat mit Kalilauge, **lt mit Salzsäure**, verdunstet das Filtrat zur Trockne und zieht den Rückstand mit **kohol aus.** Die so erhaltene isomere(?) Sulfobenzaminsäure bildet eine warzig**rstallinische**, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Ihr Baryumsalz $(C_7H_6NSO_4)_2 + 4H_2O$ krystallisirt in leicht löslichen, kleinen Nadeln. — Das Silber**z** $Ag.C_7H_6NSO_4$ bildet braune Krystallkrusten.

3. p-Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von SO_3 auf Benzoësäure (REMSEN, *A.* 178, 279). Bei der Oxydation von p-Zimmtsulfonsäure (RUDNEW, *A.* 173, 16) oder von p-Toluolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (REMSEN). Beim Behandeln von p-Diazoamidobenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von SO_2 (WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* 10, 1715). — *Darstellung.* Man löst 25 g Toluol in 200 g rauchender Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, hebt etwa ungelöstes Toluol ab und fügt 100 g grobgepulvertes $K_2Cr_2O_7$ hinzu. Man erwärmt das Gemisch gelinde im Wasserbade, bis die Gasentwicklung aufhört. Dann neutralisirt man mit Kreide, entfernt aus der Lösung Chromsäure durch Baryt und giebt zum Filtrat genügend (aber nicht überschüssige) Schwefelsäure, um alle Basen zu binden, und dann starken Alkohol. Es fällt jetzt K_2SO_4 nieder. Das Filtrat verdunstet man zur Trockne und wandelt die freie Sulfobenzoësäure in das saure Baryumsalz um (REMSEN). — Nicht zerfliefsliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. Geht beim Schmelzen mit Kali in p-Oxybenzoësäure über. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Terephtalsäure gebildet. — $Na.C_7H_5SO_5 + 2^1/_2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Lange Prismen (R.). Hält $1H_2O$ (WIESINGER, VOLLBRECHT). — Das Calciumsalz ist ein amorphes Pulver, das in kaltem Wasser etwas leichter löslich ist, als in heifsem. — $Ba.C_7H_4SO_5 + 2H_2O$. Kleine Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 3H_2O$. Lange, platte, nadelförmige Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Ist auch in heifsem Wasser schwerer löslich als das entsprechende m-Salz.

p-Sulfobenzaminsäure $C_7H_7NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Man trägt 7 Thle. p-Toluolsulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_4.CH_3$ in ein Gemisch von 20 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 30 Thln. H_2SO_4 (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) ein (REMSEN). — Flache Prismen (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung. Wird von SO_3 oder rauchender Salpetersäure in p-Sulfobenzoësäure übergeführt. — $Ba(C_7H_6NSO_4)_2 + H_2O$. Kuglige Aggregate. Leicht löslich in kaltem und heifsem Wasser.

Aethylester $C_9H_{11}NSO_4 = C_2H_5.C_7H_6NSO_4$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110—111°. Löst sich in kaltem Wasser viel weniger als in heifsem.

Disulfobenzoësäuren $C_7H_6S_2O_8 = (SO_3H)_2.C_6H_3.CO_2H$. 1. α-Säure ($CO_2H:SO_3H:SO_3H = 1:3:4$) (?). *Bildung.* Bei 3—4 stündigem Erhitzen von je (10 g) Benzoësäure mit (20 g) Vitriolöl, (15 g) P_2O_5 und (15—20 g) krystallisirter, rauchender Schwefelsäure auf 250° (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 217). — Die freie Säure ist eine äufserst hygroskopische Krystallmasse. Sie hält bei 130° noch $1H_2O$. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie in Dioxybenzoësäure $C_7H_6O_4$ über. Ihr Kaliumsalz giebt beim Schmelzen mit Kaliumformiat Isophtalsäure. — $K_3.C_7H_3S_2O_8 + ^1/_2H_2O$. Feine, weiche Nadeln. — $Ba_3(C_7H_3S_2O_8)_2 + 7H_2O$. Kleine Prismen. — Das saure Salz $Ba.C_7H_4S_2O_8 + 2H_2O$ wird durch Zusatz von Salzsäure zum neutralen Salz erhalten. Es fällt in mikroskopischen Nadeln nieder und eignet sich, seiner Schwerlöslichkeit wegen, zur Reindarstellung der Disulfobenzoësäure. — $Cu_3(C_7H_3S_2O_8)_2 + 8^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_7H_3S_2O_8 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

2. β-Säure ($CO_2H:SO_3H:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von α-Toluoldisulfonsäure mit Chromsäuregemisch (BLOMSTRAND, *B.* 5, 1088; FAHLBERG, *Am.* 2, 188). — *Darstellung.* Man giefst 24 ccm Vitriolöl in eine Lösung von 8 Thln. toluoldisulfonsaurem Baryum und 16 Thln. $K_2C_2O_7$ in 44 Thln. Wasser, behandelt die Lösung nach einander mit $CaCO_3$, Barythydrat und CO_2 und dampft das letzte Filtrat, nach dem Ansäuern durch Essigsäure, zur Trockne ab. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, nimmt das Ungelöste in Wasser auf, fällt mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag H_2S und stellt aus der freien Säure das Dikaliumsalz dar (BRUNNER, *J.* 1879, 759).

Grofse Krystalle (aus conc. Salzsäure). Schmilzt oberhalb 285° (F.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in eine Dioxybenzoësäure und bei höherer Temperatur (über 250°) in Resorcin über.

Salze: BRUNNER. — $K_3.C_7H_3S_2O_8 + 2H_2O$. Grofse, spröde Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure das schwerlösliche und sehr gut krystallisirende saure Salz $K_2.C_7H_4S_2O_8 + H_2O$. Dieses bildet grofse, rhombische Krystalle; löst sich in kaltem Wasser schwerer als in heifsem; unlöslich in Alkohol (F.). — Das neutrale Baryumsalz bildet undeutlich krystallinische, krümliche Massen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser (BL.). — Das saure Baryumsalz ist auch nicht schwer löslich in Wasser (BL.). — Das neutrale (?) Calciumsalz bildet feine, leicht lösliche Nadeln (BR.). — Das leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Baryumsalz hält $7H_2O$; das Kupfersalz bildet mikroskopische Krystalle und hält $7H_2O$ (BRUNNER).

Disulfaminbenzoësäure $C_7H_8N_2S_2O_6 = (NH_2.SO_2)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Existirt nicht im freien Zustande, sondern zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in

...ser und das Anhydrid (Sulfaminbenzoësäuresulfinid) $C_7H_6N_2S_2O_5 = (SO_2.NH_2).$ $H_3\langle{SO_2.NH \atop CO}\rangle$. Entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. α-Toluoldisulfonsäureamid mit der ...ung von 5 Thln. $KMnO_4$ in 100 Thln. Wasser (FAHLBERG, *Am.* 2, 185).

Das Sulfinid $C_7H_6N_2S_2O_5$ krystallisirt aus verdünnten, wässrigen Lösungen in ...inen, rhombischen Tafeln; aus concentrirten Lösungen scheidet es sich als Krystall...ver ab. Schmilzt unter Zersetzung bei 285°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast ...slich in kalter Salzsäure; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von PCl_5 ...ht angegriffen. Zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure in NH_3 und Sulf...insulfobenzoësäure und beim Erhitzen mit HCl auf 150—170° glatt in NH_4Cl und Di...fobenzoësäure (Darstellung dieser Säure). — Die Salze sind amorph. — $Ca(C_7H_7N_2S_2O_6)_2$ ...i 120°). Syrup. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_7N_2S_2O_6$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit absolutem ...kohol und HCl (F.). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 198—200°. ...hwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether.

Sulfaminsulfobenzoësäure $C_7H_7NS_2O_7 = (NH_2SO_2).C_6H_3(HSO_3).CO_2H(CO_2H:SO_3H:$ ...$_2NH_2 = 1:2:4)$. *Darstellung.* Man kocht 4—5 Stunden lang Sulfaminbenzoësäuresulfinid ...t verd. Salzsäure (FAHLBERG, *Am.* 2, 193). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 165°. ...ufserst leicht löslich in Wasser, viel schwerer in Salzsäure; leicht löslich in Alkohol, ...löslich in Aether. — $K.C_7H_6NS_2O_7$. Rhombische Krystalle (aus verd. Salzsäure). Sehr ...cht löslich in Wasser.

Chlorsulfobenzoësäuren $C_7H_5ClSO_5 = SO_3H.C_6H_3Cl.CO_2H$. 1. o-Chlorbenzoë...lfonsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Chlortoluolsulfonsäure mit Chrom...uregemisch (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 792). — $K.C_7H_4ClSO_5 + H_2O$. Lange feine Nadeln. $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Warzen. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Undeutliche Warzen.

2. m-Chlorbenzoësulfonsäure. *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von Schwefel...ureanhydrid auf m-Chlorbenzoësäure, giebt zu der entstandenen dickflüssigen Masse etwas ...triolöl hinzu und erwärmt einige Zeit gelinde. Dann giefst man das Produkt in Wasser und ...tigt die von der gefällten Chlorbenzoësäure abfiltrirte Lösung mit $PbCO_3$. Das Bleisalz wird ...s Wasser umkrystallisirt (OTTO, *A.* 123, 216). — Die freie Säure krystallisirt in langen, ...sserhaltigen Nadeln. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der ...stillation mit 2 Mol. PCl_5 liefert sie Dichlorbenzoylchlorid $C_7H_3Cl_2O.Cl$.

$K_2.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.C_7H_4ClSO_5 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich als das neutrale ...lz. — $Ca(C_7H_4ClSO_5)_2 + 3H_2O$. — $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Undeutliche Krystallrinden; — ...$(C_7H_4ClSO_5)_2 + 4H_2O$. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Feine Nadeln. In kaltem Wasser schwer ...slich. — Das saure Bleisalz ist viel leichter in Wasser löslich als das neutrale Salz.

Amid $C_7H_7ClN_2SO_3 = NH_2.SO_2.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und ...koholischem Ammoniak. — Kleine Krystallkörner. Leicht löslich in Aether und abso...tem Alkohol.

3. p-Chlorbenzoësulfonsäure. *Darstellung.* Man erhitzt 8 Stunden lang p-Chlor...nzoësäure mit einer Lösung von krystallisirter Schwefelsäure in wenig rauchender Schwefel...säure auf 120—130° (CÖLLEN, *A.* 191, 29). — Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in ...ngen Nadeln. Sie hält $3H_2O$. In Alkohol und Aether ist sie wenig löslich.

$Na.C_7H_4ClSO_5 + 2H_2O$. — $Mg.C_7H_3ClSO_5 + 6H_2O$. — $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Grofse, in Wasser schwer lösliche Tafeln. — $Zn.C_7H_3ClSO_5 + 4H_2O$. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 4H_2O$. Tafeln, ...hwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Cu.C_7H_3ClSO_5 + 6H_2O$. — $Ag_2.C_7H_3ClSO_5 + H_2O$.

Chlorid $C_7H_4ClSO_4.Cl$. Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 140—150°.

Bromsulfobenzoësäuren $C_7H_5BrSO_5 = SO_3H.C_6H_3Br.CO_2H$. 1. o-Brombenzoë...sulfonsäure. *Darstellung.* o-Brom-m-Toluolsulfonsäure wird mit Chromsäuregemisch (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. $K_2Cr_2O_7$, 4 Thle. H_2O) anhaltend (12 Tage lang) gekocht, bis Grünfärbung der ...sung eintritt. Man dampft die Lösung auf dem Wasserbad stark ein und neutralisirt dann ...t $BaCO_3$. Es krystallisirt nun zunächst bromtoluolsulfonsaures Baryum aus, später folgt das ...aliumsalz der Bromsulfobenzoësäure (RETSCHY, *A.* 169, 45). — $K.C_7H_4BrSO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. ...rofse Blätter. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Kleine Nadeln.

2. m-Brombenzoësulfonsäure. *Bildung.* Aus m-Brombenzoësäure und SO_3 (HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 295). — *Darstellung.* Man leitet SO_3 in, mit etwas rauchen...r Schwefelsäure angerührte, Brombenzoësäure und erhitzt das flüssige Produkt einige Tage lang ...f 180° (BÖTTINGER, *B.* 7, 1779). — Durch Natriumamalgam wird der m-Bromsulfon...nzoësäure leicht das Brom entzogen (B.). — Verhalten gegen Kaliumformiat: BÖTTINGER,

B. 9, 178. — Salze: ROETERS, *Z.* 1871, 67. — $Na.C_7H_4BrSO_5$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. — $Ca.C_7H_3BrSO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol; — $Ba(C_7H_4BrSO_5)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + xH_2O$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu.C_7H_3BrSO_5$. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_3BrSO_5$. Nadeln.

Chlorid $C_7H_3BrSO_3.Cl_2$. Flüssig. Wird von Zinn und Salzsäure zu Bromthiooxybenzoësäure $C_7H_5BrO_2S$ reducirt.

3. p-Brombenzoë-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von Brom-o-Toluolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (WEISS, *A.* 169, 26). — Die freie Säure bildet eine sehr lösliche Krystallmasse. — $Ca.C_7H_3BrSO_5$. Aeufserst lösliche, mikroskopische Blättchen. — $Ba.C_7H_3Br_3SO_5$. Sehr lösliche, kleine Nadeln.

4. p-Brombenzoë-m-Sulfonsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Bromtoluol-m-Sulfonsäure mit Chromsäuregemisch (HÄSSELBARTH, *A.* 169, 12). — $K.C_7H_4BrSO_5 + H_2O$. Lange feine Nadeln. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Dünne Blättchen. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Nadeln.

5. Säure aus p-Brombenzoësäure und SO_3 (BÖTTINGER, *A.* 191, 13). Diese Säure muss mit einer der obigen p-Bromsulfonbenzoësäuren identisch sein. — *Darstellung.* Wie bei p-Chlorbenzoësulfonsäure. — Die freie Säure krystallisirt. Sie löst sich leicht in Wasser. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird nicht nur das Brom eliminirt, sondern auch die Sulfogruppe reducirt. Beim Schmelzen mit Aetzkali scheint dieselbe Dioxybenzoësäure zu entstehen, wie aus *α*-Disulfobenzoësäure. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat werden kleine Mengen Benzoësäure, Iso- und Terephtalsäure gebildet.

$Na.C_7H_4BrSO_5 + 2H_2O$. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$. Grofse Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem; — $Ba(C_7H_4BrSO_5)_2 + 4H_2O$. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 7H_2O$. Schwer in Wasser lösliche Krystalle. — $Cu.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$. — $Ag_2.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$.

Chloride $C_7H_4BrSO_4Cl$ (?). *Darstellung.* Man mengt (1 Mol.) des Natriumsalzes mit (4 Mol.) PCl_5, giefst, nach beendeter Reaktion, das Produkt in Wasser und wäscht das niederfallende Oel mit Wasser, wobei es bald erstarrt. Zerreibt man jetzt die Masse mit trockenem Aether, so bleibt ein Theil (*α*-Chlorid) ungelöst. Das ätherische Filtrat hinterlässt beim Verdunsten eine gelbweifse, leicht schmelzende Masse (*β*-Chlorid).

Das *α*-Chlorid $C_7H_4BrSO_4Cl$ krystallisirt in Nadeln, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Beim Lösen des Chlorids in Alkohol erhält man

p-Bromsulfobenzoëäthylestersäure $C_2H_5O.C_7H_3BrSO_3.OH$. Dieselbe krystallisirt in Blättchen. Schmelzp.: 84°. Löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure gefällt.

α-Bromsulfobenzaminsäure $NH_2.C_7H_3BrSO_3.OH$. *Bildung.* Entsteht aus dem *α*-Chlorid und alkoholischem Ammoniak. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 229—230°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $Ba(C_7H_5BrNSO_4)_2 + 12H_2O$. Kleine Krystalle.

β-Chlorid $C_7H_4BrSO_4Cl$ (?) Dasselbe wurde nicht rein erhalten. Behandelt man es mit Alkohol, so resultiren bei 75° schmelzende Blättchen eines Esters, der sich leicht in Alkalien löst.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das *β*-Chlorid entsteht

β-Bromsulfobenzaminsäureester $NH_2.C_7H_3BrSO_3.OC_2H_5$. Derselbe krystallisirt aus wässrigem NH_3 in langen Nadeln. Schmelzp.: 128°. Ziemlich schwer löslich selbst in heifsem Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser. Aus der Lösung des Esters in verdünnter heifser Natronlauge fällt Salzsäure:

β-Bromsulfobenzaminsäure $NH_2.C_7H_3BrSO_3.OH$. Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 262°.

Giebt man zu einer Lösung des rohen Chloridgemenges (*α* und *β*) in Alkohol Zinkstaub, so entstehen p-Brombenzoësulfinsäure und p-Brombenzoësulfinsäurealdehyd. Um beide Körper zu trennen, verdunstet man die alkoholische Lösung zur Trockne, versetzt den Rückstand mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit heifsem Wasser übergossen. Hierbei löst sich

p-Brombenzoësulfinsäure $C_7H_5BrSO_4 = SO_2H.C_6H_3Br.CO_2H$. Krystallisirt aus einer mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten, heifsen, wässrigen Lösung in langen Nadeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 245°. — $Ca(C_7H_4BrSO_4)_2 + 8H_2O$. — $Ba.C_7H_3BrSO_4$. Sehr leicht löslich in Wasser; — $Ba(C_7H_4BrSO_4)_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln.

p-Brombenzoësulfinsäurealdehyd $C_7H_5BrSO_3 = SO_2H.C_6H_3Br.COH$ löst sich in warmem Wasser. Wird die Lösung gekocht, so scheidet sich ein Theil desselben in flüssigem Zustande ab. — Lange breite Spiefse. Schmelzp.: 131°. Löst sich in conc.

Natriumdisulfit unter Bildung eines bei 75° schmelzenden und in langen rystallisirenden Doppelsalzes. Einbasische Säure. — $Ba(C_7H_4BrSO_3)_2 + 5H_2O$. smen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Bildung von p-Brombenzoësulfinsäure aus p-Bromsulfobenzoësäurechlorid deutet egenwart von $SO_2Cl.C_6H_3Br.CO_2H$ in dem Chloride. Der Aldehyd entsteht sehr nlich aus dem Chloride $SO_2Cl.C_6H_3Br.COCl$.

osulfobenzoësäuren $C_7H_5NSO_7 = SO_3H.C_6H_3(NO_2).CO_2H$.

ro-m-Sulfobenzoësäure. *Darstellung.* Beim Eintragen von trockner m-Sulfo-e oder Sulfobenzaminsäure in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Thl. conc. Salpeter-2 Thln. Vitriolöl (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 27). — Die freie Säure krystallisirt. $_3NSO_7 + 1^1/_2H_2O$ und $+ 3H_2O$. Warzen; — $Ba(C_7H_4NSO_7)_2 + 4H_2O$. Kleine, pris-Krystalle.

ro-p-Sulfobenzoësäure. *Darstellung.* Man kocht p-Sulfobenzaminsäure mit nisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (REMSEN, *A.* 178, $Ba.C_7H_3NSO_7 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, kaltem.

dosulfobenzoësäuren $C_7H_7NSO_5 = SO_3H.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. 1. Säure aus -Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Bei anhaltendem Digeriren von Nitro-m-Sulfo-ıre mit wässrigem Schwefelammonium (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 29). — leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Aether. tark sauer. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Verbindet sich mit er nicht mit Säuren.

ren aus m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Amido-ıre oder von Carbimidamidobenzoësäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$ mit rauchender Schwefel-f 170° entstehen zwei isomere Amidosulfobenzoësäuren, welche man durch rtes Krystallisiren ihrer Baryumsalze trennt. Die β-Säure des leichter löslichen lzes entsteht in überwiegender Menge (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 244)

ure $C_7H_7NSO_5 + H_2O$. Lange, schmale, vierseitige Blättchen. In heifsem emlich leicht löslich. — $Ba.C_7H_5NSO_5 + 2H_2O$. Kleine, sechsseitige, längliche Tafeln nen. Sehr schwer löslich in Wasser.

ure $C_7H_7NSO_5$. Sechsseitige Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem fast unlöslich in Alkohol und Aether. — $Ba.C_7H_5NSO_5 + 3H_2O$. Dicke Nadeln e Säulen.

hlor-o-Amidosulfobenzoësäure $C_7H_6ClNSO_5 = SO_3H.C_6H_2Cl(NH_2).CO_2H$. . Aus m-Chlor-o-Amidobenzoësäure und rauchender Schwefelsäure (CUNZE, *A.* 135, 113). — $Ba.C_7H_4ClNSO_5$. Warzen.

lfobenzidcarbonsäure $C_{13}H_{10}SO_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim on p-Phenyltolylsulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H_4(CH_3)$ mit der theoretischen Menge $KMnO_4$, viel Wasser (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 119). — Kleine Prismen (aus Alkohol). über 300°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Leichter heifsem Alkohol, Benzol und besonders in heifsem Nitrobenzol. — Das Bleifersalz sind unlösliche Niederschläge. — $Ag.C_{13}H_9SO_4$. Flockiger Niederschlag.

obenziddicarbonsäure $C_{14}H_{10}SO_6 = SO_2.(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der n von Sulfotoluid $SO_2(C_6H_4.CH_3)_2$ mit $KMnO_4$ (MICHAEL, ADAIR). — Kleine (aus Alkohol). Schmilzt über 300°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eis-ır wenig löslich bei Siedehitze. Leichter löslich in heifsem Nitrobenzol. — Das alz ist ein krystallinischer, das Silbersalz ein flockiger Niederschlag.

nidosulfobenziddicarbonsäure $C_{14}H_{12}N_2SO_6 = SO_2.[C_6H_3(NH_2).CO_2H]_2$. *Bil-*Beim Erwärmen von p-Amidobenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure auf ° (MICHAEL, NORTON, *B.* 10, 581). — Farnkrautähnliche Krystallbüschel (aus Wasser). Schmilzt über 350°. Leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger ol und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr lich. — Das Bleisalz ist in Wasser fast unlöslich. — $Ag_2.C_{14}H_{10}N_2SO_6$. Kleine in kaltem Wasser fast unlöslich.

nbenzoësäure C_7H_6OSe. Bis jetzt ist nur das **Amid** $C_6H_5.CSe.NH_2$ dieser rgestellt worden. Man erhält es beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von Benzonitril in Alkohol (DECHEND, *B.* 7, 1273). — llisirt aus Aether in langen, goldglänzenden Nadeln. Jod wirkt darauf ein dung eines in Wasser unlöslichen, aber in Alkohol leicht löslichen Körpers Se (?).

zoylirte Säuren.

ppursäure (Benzoylamidoessigsäure, **Benzoylglycin**) $C_9H_9NO_3$ —

$NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Harn der Pflanzenfresser. Der Nachmittagsharn von auf die Weide gehenden Kühen ist sehr reich an Hippursäure (KRAUT, *J.* 1858, 573). Ochsenharn hält am meisten Hippursäure (2,1—2,7 %) bei der Fütterung mit Hafer- und Weizenstroh, unter geringem Zusatz von stickstoffreichem Bohnenschrot. Bei Wiesenheu hält der Harn nur 1,2—1,4 % Hippursäure (HENNEBERG, STOHMANN, RAUTENBERG, *A.* 124, 200). [Wiesenheu enthält Chinasäure und daher entsteht vielleicht die Hippursäure im Harn, bei Heufütterung, aus dieser Säure (LÖW, *J. pr.* [2] 19, 309). Bei Herbivoren, aber nicht bei Hunden, tritt in der That, nach dem Eingeben von Chinasäure, im Harn Hippursäure auf, aber nur in kleiner Menge. Die Hauptmenge der Chinasäure wird unverändert wieder abgeschieden (STADELMANN, *J.* 1879, 982)]. — Pferdeharn hält viel Hippursäure, namentlich bei nicht zu anstrengender Arbeit der Thiere (LIEBIG); im entgegengesetzten Falle hält der Harn Benzoësäure. — Kameelharn ist sehr reich an Hippursäure (SCHWARZ, *A.* 54, 32). — Der Harn von Kaninchen (WEISKE, WILDT, PFEIFFER, *B.* 6, 1410) und von Schafen (HOFMEISTER, *J.* 1873, 870) hält bedeutend mehr Hippursäure (Schafharn: 30 g täglich) bei Wiesenheufütterung, als bei Grünkleefütterung. Im Kaninchenharn auch viel bei Fütterung mit Weizenkleie, Leinölkuchen, Hafer, Roggenstroh und Gräsern (WEISMANN, *J.* 1858, 575). — Normaler Menschenharn hält nur wenig Hippursäure (etwa 1 g täglich. (HALLWACHS, *A.* 106, 164). Bei theilweise vegetabilischer Nahrung ist im Harn etwas mehr Hippursäure vorhanden (täglich 2,5 g), als bei rein animalischer Kost (WEISMANN, *J.* 1858, 572). Durch den Genuss gelber Pflaumen steigt der Hippursäuregehalt des Harns (THUDICHUM, *J.* 1863, 656), wahrscheinlich infolge der Anwesenheit von Benzoylkörpern in den Pflaumen; in den Preißelbeeren ist direkt Benzoësäure aufgefunden worden (Löw, *J. pr.* [2] 19, 312). — Im Hundeharn (SALKOWSKI, *B.* 11, 500). — Hippursäure findet sich im Ochsenblute (VERDEIL, DOLLFUSS, *A.* 74, 214). In den Hautschuppen des Menschen bei Ichthyosis (SCHLOSSBERGER, *A.* 93, 347). — *Bildung.* Benzoësäure, innerlich eingenommen, wird im Harn als Hippursäure ausgeschieden (BOUIS, URE, *Berz. Jahresb.* 22, 567). Ebenso verhalten sich Zimmtsäure (ERDMANN, MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 23, 646), Chinasäure (LAUTERMANN, *A.* 125, 12), Mandelsäure (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 349), Toluol (NAUNYN, SCHULTZEN, *Z.* 1868, 29). Nimmt man m-Chlorbenzoësäure ein, so tritt im Harn Chlorhippursäure auf; führt man Homologe der Benzoësäure (z. B. Toluylsäure) in den Organismen ein, so werden auch Homologe der Hippursäure im Harn ausgeschieden. Dem Organismus kommt also ganz allgemein die Fähigkeit zu, an Körper aus der Benzoëreihe die Elemente der Amidoessigsäure anzulagern. Beim Hunde geschicht diese Bildung in der lebenden (HOFMANN, *J.* 1877, 976) Niere (SCHMIEDEBERG, BUNGE, *J.* 1876, 66); beim Pflanzenfresser (Kaninchen) aber auch ohne Vermittelung der Niere (SALOMON, *H.* 3, 365), wahrscheinlich in der Leber oder dem Darme (JAARSVELD, STOKVIS, *J. Th.* 1879, 356). Hippursäure entsteht bei wiederholtem Durchleiten der gemischten Lösungen von Glycin und Natriumbenzoat mit Blut durch eine auspräparirte Hundeniere (KOCHS, *J. Th.* 1879, 314). Im menschlichen Organismus ist die Fähigkeit, Benzoësäure in Hippursäure umzuwandeln, bei Nierenaffektion gestört oder aufgehoben (JAARSVELD, STOKVIS). — Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$ geht in den Harn ebenfalls als Hippursäure über. Da erstere Säure bei der pankreatischen Fäulniss von Albuminaten auftritt, so entsteht Hippursäure im Organismus auch aus Albuminaten, und daraus erklärt sich das Auftreten der Hippursäure im Harn bei Fleischnahrung oder beim Hungern. Auch die Hippursäure der Pflanzenfresser dürfte zum Theil aus Albuminaten hervorgehen (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 12, 654). Künstlich lässt sich Hippursäure erhalten beim Erhitzen von amidoessigsaurem Zink mit Benzoylchlorid auf 120° (DESSAIGNES, *A.* 87, 326). $[CH_2(NH_2).CO_2]_2Zn + 2C_7H_5OCl = [CH_2.NH(C_7H_5O).CO_2]_2Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2CH_2.NH(C_7H_5O).CO_2H$. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber entstehen, außer Hippursäure, Hippurylglycin $C_{11}H_{12}N_2O_4$ (Schmelzp.: 206,5°) und eine Säure $C_{10}H_{12}N_2O_4$ (CURTIUS, *J. pr.* [2] 24, 239). Wie Hippursäure, liefern auch diese beiden Körper, beim Kochen mit Säuren Glycin und Benzoësäure. — Durch Erhitzen von Benzoësäure mit Glycin auf 160° (DESSAIGNES, *J.* 1857, 367). Durch Erhitzen von Benzamid mit Chloressigsäure auf 160° (JAZUKOWITZSCH, *Z.* 1867, 466). $C_7H_5O.NH_2 + ClCH_2.CO_2H = NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2H + HCl$. — *Darstellung.* Pferde- oder Kuhharn wird mit Kalkmilch versetzt, aufgekocht, colirt, das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Salzsäure, stark eingedampft und dann mit Salzsäure übersättigt (GREGORY, *A.* 63, 125). — Die rohe Hippursäure ist stark gefärbt. Zu ihrer Reinigung löst man sie in warmem Chlorwasser (DAUBER, *A.* 74, 202) oder behandelt sie, in wässriger Lösung, mit Chlorkalk (CONRAD, *J pr.* [2] 15, 244). Zweckmässiger ist es (1 Thl.) Hippursäure mit gleich viel Wasser anzurühren, $^1/_3$ Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzuzufügen und nach 24stündigem Stehen, in der Kälte, abzufiltriren (HUTSTEIN, *J.* 1851, 453). Oder man löst Hippursäure in heißer verdünnter Natronlauge und giebt Chamäleonlösung hinzu, bis auf Zusatz von Salzsäure gelbe Krystalle gefällt werden (GÖSSMANN, *A.* 99

14; CONRAD). Die schliefslich gefällte Säure wird aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt.

Lange, rhombische Säulen (DAUBER). Schmelzp.: 187,5° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 15). Spec. Gew. = 1,308 (SCHABUS, *J.* 1850, 410). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Löslich in 600 Thln. Wasser von 0° (LIEBIG). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löslich in Essigäther (Extraktion der Hippursäure aus Harz). Unlöslich in Ligroïn (Unterschied und Trennung von Benzoësäure). Löslich in 50 Thln. Amylalkohol bei 9°, in 3 Thln. beim Siedepunkt (CAMPANI, *B.* 11, 1247). Hippursäure löst sich schwer in kochendem Chloroform CURTIUS). — Zerfällt beim Erhitzen auf 240—250° in Benzoësäure, Benzonitril und Harze (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 88, 133). Beim Glühen mit CaO wird NH_3 und Benzonitril gebildet, beim Glühen mit $Ba(OH)_2$: Benzol, NH_3 und Methylamin (KRAUT, *J.* 1863, 348; vrgl. CONRAD). Wird bei langem Kochen mit Kali oder Natron in Glycin und Benzoësäure gespalten. Ebenso, aber rascher, wirken starke Mineralsäuren und auch Oxalsäure (DESSAIGNES). Salpetrige Säure oder Hypochlorite erzeugen Benzoylglykolsäure. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entstehen Benzamid und CO_2 (FEHLING, *A.* 28, 48). Bei der Oxydation durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure werden Hipparin und Hipparaffin (s. S. 1155) gebildet. Ozon oxydirt zu Benzoësäure und Essigsäure (GORUP, *A.* 125, 217). Beim Kochen mit $KMnO_4$ und Kalilauge entweicht aller Stickstoff als NH_3 (WANKLYN, CHAPMAN, *J.* 1868, 296). Beim Erhitzen von Hippursäure mit conc. Chlorzinklösung auf 120° entstehen Benzoësäure und Glycin. Destillirt man aber Hippursäure mit trocknem Chlorzink, so erhält man CO_2 und Benzonitril (GÖSSMANN, *A.* 100, 69). Beim Behandeln von Hippursäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat entstehen Substitutionsprodukte. Salpeterschwefelsäure erzeugt Nitrohippursäure. — Verhalten der Hippursäure zu Natriumamalgam — s. S. 1156.

Salze: SCHWARZ, *A.* 54, 33. Die Hippursäure ist eine kräftige Säure: sie löst Zink unter Wasserstoffentwicklung. — $NH_4.C_9H_8NO_3.C_9H_9NO_3 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $Na.C_9H_8NO_3$. — $K.C_9H_8NO_3 + H_2O$; — $K.C_9H_8NO_3.C_9H_9NO_3 + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$ über H_2SO_4). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Säulen; spec. Gew. = 1,318 (SCHABUS, *J.* 1850, 411). Löslich in 18 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG). — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallkrusten. — Doppelsalz mit Baryumbenzoat $C_7H_5O_2.Ba.C_9H_8NO_3 + 5H_2O$ (SCHWARZ, *A.* 75, 192). — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blättchen. 1 Thl. wasserfreien Salzes löst sich in 53,2 Thln. Wasser von 17,5°; in 4 Thle. bei 100°; in 60,5 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,82) bei 17,5° (LÖWE, *J.* 1855, 536). — $Ce.\bar{A}_3 + 4^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 190). — $La.\bar{A}_3 + 4^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln; krystallisirt auch mit $3H_2O$ in Blättern. Schwerlöslich in kochendem Wasser. — Hippursaure Alkalien geben mit Eisenchlorid einen isabellfarbenen Niederschlag. Derselbe ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in heifsem Alkohol. Formel: $Fe(C_9H_8NO_3)_3$ (bei 100°) (R. WREDEN, *J.* 1859, 700). SALKOWSKI, (*J.* 1867, 429) giebt die Formel $Fe(C_9H_8NO_3)_2(OH)$. Nach PUTZ (*J.* 1877, 795) ist die Zusammensetzung eine schwankende. Je verdünnter die Lösung ist, aus welcher der Niederschlag entstand, um so basischer ist das niederfallende Salz. — $Co.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ni.A_2 + 5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $Ag.\bar{A} + ^1/_2H_2O$.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3.C_9H_8NO_3$. *Bildung.* Aus Hippursäure, Holzgeist und Salzsäure (JAQUEMIN, SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1857, 368). — Prismen. Schmelzp.: 80,5° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 247). Zersetzt sich bei 250° unter Entwickelung von NH_3 und Benzonitril. Löslich in 120 Thln. kaltem Wasser und in 60 Thln. Wasser von 30° (J., SCH.).

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_2H_5.C_9H_8NO_3$. Lange Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 60,5° (CONRAD). Destillirt oberhalb 180° unter theilweiser Zersetzung. Spec. Gew. = 1,043 bei 23° (STENHOUSE, *A.* 31, 149). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Alkohol.

Butylester $C_{13}H_{17}NO_3 = C_4H_9.C_9H_8NO_3$. Prismen. Schmelzp.: 40—41° (CAMPANI, BIZZARRI, *Bl.* 34, 527).

Isobutylester $C_4H_9.C_9H_8NO_3$. Kleine, rhombische Prismen. Schmelzp.: 45—46° (CAMPANI, BIZZARRI).

Isoamylester $C_{14}H_{19}NO_3 = C_5H_{11}.C_9H_8NO_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodisoamyl bei 150—160° (CAMPANI, *B.* 11, 1247). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 27—28°.

Chlorid. Bei der Destillation von (1 Mol.) Hippursäure mit (2 Mol.) PCl_5 gehen zunächst $POCl_3$ und Benzoylchlorid über, dann folgen Krystalle C_9H_6ClNO und zuletzt die Verbindung $C_9H_5Cl_2NO$ (SCHWANERT, *A.* 112, 59). $C_9H_9NO_3 + 2PCl_5 = C_9H_6ClNO + 2POCl_3 + 3HCl$. — Das Chlorid $C_9H_6ClNO = C_6H_5O.N\langle{CN \atop CCl}$ (?) bildet flache, vierseitige, mono-

kline Säulen. Schmelzp.: 40—50°. Siedet unzersetzt bei 220°. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol. Wird beim Kochen mit alkoholischem Aetzkali nicht angegriffen. Bei anhaltendem Schmelzen mit Kali werden NH_3 und Benzoësäure gebildet. Absorbirt trocknes Salzsäuregas: die entstehende Verbindung ist unlöslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol. — Das Chlorid $C_9H_7Cl_2NO$ wird nur in kleiner Menge erhalten. Es löst sich leicht in Aether und scheidet sich daraus in Krystallen ab.

Benzoëhippursäureanhydrid $C_{16}H_{13}NO_4 = C_9H_8NO_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus hippursaurem Silber und Benzoylchlorid, in Gegenwart von Aether (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 107). — Braunes, weiches Harz; löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Hippursäureamid $C_9H_{10}N_2O_2 = C_9H_8NO_2.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen von Hippursäureester mit conc. wässrigem Ammoniak (JAQUEMIN, SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1857, 368). Beim Erhitzen von Hippursäure im Ammoniakstrome auf 150—160° wird nur wenig Amid gebildet (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 248). — Kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 183° (C.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Verkohlt oberhalb 200°. Verbindet sich mit Salzsäure. Die Verbindung verliert aber, beim Stehen oder beim Lösen in siedendem Wasser, alle Säure.

m-**Chlorhippursäure** $C_9H_8ClNO_3 = NH(C_7H_4ClO).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man trägt $KClO_3$ in ein Gemenge von Hippursäure und conc. Salzsäure ein (OTTO, *A.* 122, 129). m-Chlorbenzoësäure, innerlich eingenommen, scheidet sich im Harn als m-Chlorhippursäure ab (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 346). — Zähe Masse; wird aus den Salzen ölig gefällt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit conc. Alkalien. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Glycin und m-Chlorbenzoësäure.

Salze: OTTO. — $Na.C_9H_7ClNO_3.C_9H_8ClNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser, schwieriger in kaltem. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Schmilzt bei 100—120°.

Dichlorhippursäure $C_9H_7Cl_2NO_3 = NH(C_7H_3Cl_2O).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht bei anhaltendem Behandeln von Hippursäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (OTTO). — Zähe Masse; erstarrt bei längerem Stehen unter Wasser körnig-krystallinisch. Kaum löslich in kaltem Wasser, in heifsem viel weniger löslich als Monochlorhippursäure. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Glycin und Dichlorbenzoësäure. — $Na.C_9H_6Cl_2NO_3 + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$; $+ 9H_2O$ und $+ 10H_2O$. Krusten oder kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Niederschlag, etwas löslich in kaltem Wasser; — $2Pb.\bar{A}_2 + PbO$. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. — Gelbliches Oel.

Bromhippursäuren $C_9H_8BrNO_3 = NH(C_7H_4BrO).CH_2.CO_2H$. 1. Aus Hippursäure. *Bildung.* Beim Kochen von Hippursäure mit Alkohol und Brom (MAIER, *Z.* 1865, 415). — Feine Nadeln. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether. Zersetzt sich an feuchter Luft. — $Ca(C_9H_7BrNO_3)_2$. Feine Nadeln.

2. p-Bromhippursäure. *Bildung.* Tritt im Harn, neben p-Brombenzoësäure auf, beim Füttern eines Hundes mit p-Bromtoluol (PREUSSE, *H.* 5, 63). Wird von der p-Brombenzoësäure durch Ligroïn getrennt. — Flache Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem, in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt durch kochende Salzsäure in Glycin und p-Brombenzoësäure.
$Ba(C_9H_7BrNO_3)_2$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodhippursäuren $C_9H_8JNO_3 = NH(C_7H_4JO).CH_2.CO_2H$. 1. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Hippursäure (MAIER). — Zersetzt sich unter Abscheidung von Jod bei 90°. Alle Salze, mit Ausnahme des Silbersalzes, sind in Wasser löslich.

2. Eine isomere Jodhippursäure entsteht beim Behandeln von Diazohippursäuresulfat mit Jodwasserstoffsäure (GRIESS, *B.* 1, 190). — Blättchen. Sehr beständig. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol oder Aether.

Nitrohippursäuren $C_9H_8N_2O_5 = NH[C_7H_4(NO_2)O]CH_2.CO_2H$. 1. m-Nitrohippursäure. *Bildung.* Beim Einnehmen von m-Nitrobenzoësäure tritt m-Nitrohippursäure im Harn auf; beim Behandeln von Hippursäure mit Salpeterschwefelsäure (BERTAGNINI, *A.* 78, 100). — *Darstellung.* Man löst Hippursäure in einem abgekühlten Gemisch gleicher Volume Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und Vitriolöl und lässt die Lösung so lange stehen, bis auf Zusatz von Wasser keine Hippursäure mehr gefällt wird. Dann ver-

... man mit Wasser, wobei jede Erhitzung zu vermeiden ist und lässt einige Zeit in der ... stehen oder stumpft die freie Säure durch Soda oder Kalk ab (Vrgl. SCHWANERT, *A.* ..., 69; CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 254). — Nadeln. Schmelzp.: 162° (CONRAD). Löslich in ... Thln. Wasser von 23° (B.). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. ...fällt beim Kochen mit rauchender Salzsäure in Glycin und m-Nitrobenzoësäure.

Salze: BERTAGNINI. — $Ca(C_9H_7N_2O_5)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem ...ser, wenig in kaltem und in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen (SCH.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Hellblauer Niederschlag, ...ich in heifsem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$.

2. p-Nitrohippursäure. *Bildung.* p-Nitrotoluol, einem Hunde innerlich einge...en, geht in den Harn zum Theil als p-Nitrobenzoësäure, gröfstentheils aber als ...itrohippursäure über (JAFFÉ *B.* 7, 1673). — *Darstellung.* Der alkoholische Auszug ... Harns wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, um p-Nitrobenzoë...re auszuziehen. Den Rückstand schüttelt man mit Aetheralkohol. Hierbei wird p-nitro...ppursaurer Harnstoff zum Theil ausgezogen, zum Theil krystallinisch gefällt.

p-Nitrohippursäure scheidet sich aus heifsem Wasser in öligen Tropfen aus, die ...mählich zu grofsen, orangerothen Prismen erstarren. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich ... heifsem Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Zerfällt beim ...chen mit conc. Salzsäure in Glycin und p-Nitrobenzoësäure. — $Ba(C_9H_7N_2O_5)_2 + 4H_2O$. ...lange, gelbliche Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Lange Nadeln.

p-Nitrohippursaurer Harnstoff $C_9H_8N_2O_5.CH_4N_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. ...milzt bei 179—180° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ...t unlöslich in trocknem Aether. Reagirt sauer. Beim Behandeln mit $BaCO_3$ u. s. w. ...stehen nitrohippursaure Salze und Harnstoff. Die Verbindung lässt sich künstlich ...stellen durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen Harnstoff und p-Nitrohippursäure.

m-Amidohippursäure $C_9H_{10}N_2O_3 = NH[C_7H_4(NH_2)O].CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim ...handeln von m-Nitrohippursäure mit Schwefelammonium, in der Wärme (SCHWANERT, ... 112, 70). — m-Amidohippursäure krystallisirt bald in Blättchen, bald in Nädelchen, ...hrscheinlich infolge eines wechselnden Wassergehaltes. Das Krystallwasser entweicht ... 120—130°, aber nicht über Schwefelsäure. Schmelzp.: 194° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, ...8). Löslich in 360—370 Thln. Wasser von 20°, in 1200 Thln. absolutem Alkohol bei .... Leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist. Verbindet sich mit Mineral...uren; das salzsaure Salz verliert aber beim Stehen an der Luft oder über Schwefel...re einen Theil der Säure. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Glycin und ...-Amidobenzoësäure.

Uramidohippursäure $C_{10}H_{11}N_3O_4$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von ...arnstoff mit m-Amidobenzoësäure (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 235). — Warzen. Sehr leicht ...slich in heifsem Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure in Glycin ...d Uramidobenzoësäure. $C_{10}H_{11}N_3O_4 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_8H_8N_2O_3$. — $Ag.C_{10}H_{10}N_3O_4$. ...rystallinischer Niederschlag.

Carboxamidohippursäure $C_{10}H_{18}N_4O_7$. *Bildung.* Entsteht in sehr geringer ...enge beim Schmelzen von m-Amidohippursäure mit Harnstoff, neben Uramidohippur...säure (GRIESS). — Blättchen oder sechsseitige Täfelchen. Schwer löslich in heifsem ...Wasser. — $Ba.C_{19}H_{16}N_4O_7$. Nadeln.

Diazohippursäure. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf ...salpetersaure m-Amidohippursäure entsteht Diazohippursäurenitrat $C_9H_8N_3O_3.NO_3$. ...Behandelt man dieses mit einer Lösung von Brom und Bromwasserstoffsäure, so erhält ...man das Perbromid $C_9H_8N_3O_3.Br_3$. Dasselbe krystallisirt in gelben Prismen. Es geht ...bei der Einwirkung von Ammoniak über in

Diazohippursäureimid $C_9H_8N_4O_3$. Schmale Tafeln oder Nadeln (GRIESS, *Z.* 1867, 165).

m-Oxyhippursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Diazohippursäuresulfat mit Wasser (GRIESS, *B.* 1, 190). — Nadeln oder Säulen. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Behandeln mit conc. Salzsäure in Glycin und m-Oxybenzoësäure (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 259).

Sulfohippursäure $C_9H_9NSO_6 = SO_3H.C_6H_4.CO.NH.CH_2CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Hippursäure (SCHWANERT, *A.* 112, 66). — Warzige Masse, in Wasser sehr leicht löslich. Mit salpetriger Säure entsteht sofort Sulfobenzoësäure. — $Ba.C_9H_7NSO_6 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. — $Pb.C_9H_7NSO_6.PbO$.

Oxydationsprodukte der Hippursäure. Bei der Behandlung von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und verd. H_2SO_4 entstehen Hipparaffin - Aethylidendibenzamid) (S. 1103) (SCHWARZ, *A.* 75, 201) und Hipparin (MAIER, *A.* 127, 161). — Dar-

stellung. Man rührt Hippursäure mit verd. H_2SO_4 zum Brei, giebt PbO_2 hinzu und 12—24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Dann wird filtrirt, der Rückstand mit Alkohol gezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, das Zurückbleibende mit Sodalösung gewaschen dann mit Wasser ausgekocht. Hipparin geht in in Lösung, Hipparaffin bleibt zurück (M

Hipparin $C_8H_9NO_2$. Grofse Nadeln. Schmelzp.: 45,7°. Leicht löslich in Alk Aether und kochendem Wasser.

Reduktionsprodukte der Hippursäure. 1. *In saurer Lösung.* V Natriumamalgam auf eine wässrige, durch HCl stets sauer gehaltene, Lösung von Hi säure ein, so entstehen Benzylalkohol, Glycin, eine krystallinische Substanz $C_{14}H_{14}O_2$ eine schleimige Säure $C_9H_{13}NO_3$ (?) (HERRMANN, *A.* 133, 335).

2. *In alkalischer Lösung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf möglichst conc. Lösung von Hippursäure in Natronlauge entsteht zunächst Hy benzursäure und zuletzt Hydrobenzylursäure (OTTO, *A.* 134, 303). — Man die Säuren aus der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure und behandelt das ölig menge mit alkoholfreiem Aether. Hierbei löst sich Hydrobenzylursäure, während H benzursäure ungelöst bleibt.

Hydrobenzursäure $C_{18}H_{24}N_2O_6$. Terpentinähnliche, gelbliche Masse. Unlösli Aether und in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in heifsem absolute kohol. Erstarrt nach monatelangem Stehen krystallinisch. Zersetzt sich beim K mit Alkalien, unter Abscheidung von Glycin. Bei längerem Kochen mit Salzsäure stehen Glycin und eine ölige, zweibasische Säure $C_{14}H_8O_4$ (?). — Die Lösung Hydrobenzursäure in NH_3 giebt mit Metallsalzen Niederschläge, die beim Kochen Wasser einen Theil ihrer Säure verlieren.

Hydrobenzylursäure $C_{16}H_{21}NO_4$. Hydrobenzursäure zerfällt bei anhaltender handeln mit Natriumamalgam in Hydrobenzylursäure und Glycin. $C_{18}H_{24}N_2O_6$ + $C_{16}H_{21}NO_4 + C_2H_5NO_2$. — Gelbliches, sehr allmählich erstarrendes Oel. Unlösli kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und in absolutem Alkohol. Geht bei läng Stehen an der Luft in Hydroxybenzylursäure über. Zerfällt beim Kochen mit Al in Glycin, Benzylalkohol und Hydrobenzoësäure $C_7H_{10}O_2$. $C_{16}H_{21}NO_4 + H_2O = C_2H$ $+ C_7H_7(OH) + C_7H_{10}O_2$. Beim Kochen mit Salzsäure werden Glycin, Benzylc $C_6H_5.CH_2Cl$ und eine unbeständige Säure $C_{14}H_{14}O_3$, die leicht in die Säure C_{14} übergeht, gebildet.

Hydroxybenzylursäure $C_{16}H_{21}NO_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydroben säure mit Alkalien an der Luft, auch bei längerem Stehen der Säure für sich. — W weiche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 60—70°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in conc. Schwefelsäur gelindem Erwärmen, mit kirschrother Farbe. Geht bei längerem Stehen im Exsi in eine Säure $C_{16}H_{19}NO_4$ über. Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in B alkohol, Glycin und die Säure $C_{14}H_{18}O_5$. — $Ca.C_{16}H_{19}NO_5 + 3H_2O$. Krystallisirt sch in kleinen Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol.

Säure $C_{16}H_{19}NO_4$. *Bildung.* Entsteht durch Wasserentziehung aus Hy benzylursäure und geht, bei längerer Berührung mit Wasser, wieder in diese Säure Schmelzp.: 70—75°. — $Ca.C_{16}H_{17}NO_4 + 3H_2O$. Löst sich in Wasser schwieriger als hy benzylursaures Calcium.

2. **Benzoyldiamidovaleriansäure** $(C_7H_5O.NH).C_4H_7(NH_2).CO_2H$ — s. Benzoylor S. 788.

Dibenzoyldiamidovaleriansäure $(C_7H_5O.NH)_2.C_4H_7.CO_2H$ — s. Ornithu S. 787.

3. **Benzoylleucin** $C_{13}H_{17}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_5H_{10}.CO_2H$. *Bildung.* Beim Er von Leucin mit Benzoësäure auf 200° entstehen Benzoylleucin und Leucinimid C_6H Ersteres löst sich in Aether, Letzteres nicht (DESTREM, *Bl.* 30, 481). — Körner, in Alkohol.

Anhydrid $C_{26}H_{32}N_2O_5 = (C_{13}H_{16}NO_2)_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Leucinan $(C_6H_{12}NO)_2O$, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoylchlorid auf 100°. Man wäsc Masse mit warmem Wasser und kocht dann mit Alkohol aus, der nur das An $C_{26}H_{32}N_2O_5$ auflöst (DESTREM, *Bl.* 30, 561). — Gelb, amorph. Schmelzp.: 85°. Un in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von kochendem Wasser in Benzo und Leucinanhydrid gespalten.

4. **Benzoylglykolsäure** $C_9H_8O_4 = C_7H_5O.OCH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einw von salpetriger Säure auf Hippursäure. $C_9H_9NO_3 + H_2O = NH_3 + C_9H_8O_4$ (STRE *A.* 68, 54). Bromessigsäure und Silberbenzoat setzen sich nicht um in AgB Benzoylglykolsäure, man erhält vielmehr Glykolid. $C_2H_3BrO_2 + Ag.C_7H_5O_2 = A$

$H_2O_2 + C_7H_8O_2$ (REINECKE, *Z.* 1865, 117). — *Darstellung.* Man löst Hippursäure in [ü]berschüssiger, ziemlich verdünnter Kalilauge und leitet, unter Abkühlen, einen langsamen [Stro]m von Chlorgas hindurch. Hört die Gasentwicklung auf, so neutralisirt man genau mit Salz[säu]re, dampft ein und fällt mit Salzsäure. Die Säure wird aus Wasser umkrystallisirt (GÖSS[MANN], *A.* 90, 181). — Große Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem [W]asser, in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, oder schneller mit [ver]dünnten Mineralsäuren, in Benzoësäure und Glykolsäure. Bei der Einwirkung von [Na]triumamalgam, auf eine alkalische Lösung von Benzoylglykolsäure, entstehen Benzoleïn[sä]ure $C_7H_{10}O_2$ und eine Säure $C_{18}H_{24}O_7$ (OTTO, *A.* 145, 350).

Salze: SOKOLOW, STRECKER, *A.* 80, 24. — $Na.C_9H_7O_4 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. [Fe]ine Nadeln. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 2,36 Thle. Salz; beim Kochen lösen 100 Thle. [Wa]sser 13,26 Thle. Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. Schmilzt zum Theil [bei] 100°; — $2Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. — $\bar{A}_3.Fe_2(OH)_3 + 12H_2O$. Fleischrother Niederschlag, völlig [un]löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5.C_9H_7O_4$. *Darstellung.* Aequivalente Mengen Chloressig[säu]reester und trocknes Natriumbenzoat werden auf 180—190° erhitzt (ANDREJEW, *A.* 133, 284). Flüssig. Siedep.: 277—279° (cor. = 286,4—288,4°); spec. Gew. = 1,1509 bei 20,4°. [Un]löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali leicht in Alkohol, [Be]nzoësäure und Glykolsäure.

5. **Benzoylmilchsäure** $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3.CH(O.C_7H_5O).CO_2H$. *Bildung.* Beim Er[hit]zen von Milchsäure mit Benzoësäure auf 180° (SOKOLOW, STRECKER, *A.* 80, 42). Beim [Er]hitzen von Milchsäure oder trocknem Calciumlaktat mit Benzoylchlorid auf 110° (WISLI[CE]NUS, *A.* 133, 277). — Tafel- oder speerförmige Krystalle. Schmelzp.: 112°. Löslich in [40]0 Thln. kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. [Ze]rfällt beim Kochen mit Wasser langsam in Benzoësäure und Glykolsäure, schneller [be]im Kochen mit verd. Schwefelsäure. — Verhalten und Salze: STECKER, *A.* 91, 360. $Ba(C_{10}H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Dünne, sechsseitige Blättchen. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_2H_5.C_{10}H_9O_4$. *Darstellung.* Aus Milchsäureester und Benzoyl[ch]lorid bei 100° (WISLICENUS, *A.* 133, 272). — Flüssig. Siedep.: 288° (cor.). Zerfällt beim [Er]hitzen mit 3—5 Vol. Wasser auf 150° in Benzoësäureester und Milchsäure. Wird beim [K]ochen mit Kalilauge in Alkohol, Benzoësäure und Milchsäure zerlegt. Mit NH_3 ent[st]eht das Amid der Benzoylmilchsäure.

Hydrat (Oelige Benzoylmilchsäure) $C_{10}H_{12}O_5 = C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. *Bildung.* [Be]i allen Darstellungen der Benzoylmilchsäure. Löst man die rohe Säure in heißem [W]asser, so scheiden sich beim Erkalten stets ölige Tropfen, neben der krystallisirten [Sä]ure, ab. Durch Abpressen des Gemenges zwischen Fließpapier und Ausziehen des [P]apiers mit Aether gewinnt man das Oel rein. — Beim Neutralisiren des öligen Hydrates [m]it Basen erhält man Salze der gewöhnlichen Benzoylmilchsäure. Bleibt das Hydrat [lä]ngere Zeit in feuchter Luft stehen, so zerfällt es in Benzoësäure und Milchsäure. In [t]rockner Luft geht es sehr langsam in krystallisirte Benzoylmilchsäure über.

Amid $C_{10}H_9O_3.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester der Benzoylmilchsäure und [a]lkoholischem Ammoniak, in der Kälte (WISLICENUS). — Warzen. Schmelzp.: 124°. [S]ublimirt leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit [Ä]tzkali in NH_3, Benzoësäure und Milchsäure. Geht bei längerem Stehen mit alkoholi[s]chem Ammoniak in Benzamid und Laktamid $C_3H_5O_2.NH_2$ über.

Dibenzoyldiamidobenztraubensäure $C_{17}H_{16}N_2O_4 = (C_7H_5O.NH)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Benzonitril in die kaltgehaltene Lösung von (1 Mol.) Benztraubensäure in Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1599). $C_3H_4O_3 + 2C_6H_5.CN + H_2O = C_{17}H_{16}N_2O_4$. Das Produkt wird in Eis gegossen. — Vierseitige Tafeln (aus Aceton). Schmilzt bei 172° unter Gasentwickelung. Spurenweise löslich in heißem Wasser, schwer in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, ziemlich leicht in heißem Aceton. Schmeckt äußerst bitter. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge, unter Abscheidung von NH_3 und Benzoësäure.

6. **Benzoylcholsäure** $C_{31}H_{44}O_6 = C_{24}H_{39}(C_7H_5O)O_5$. **Aethylester** $C_2H_5.C_{31}H_{43}O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cholsäureester mit Chlorbenzoyl im Wasserbade (BAUMSTARK, *B.* 6, 1186). — Harzige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Alkohol, Cholsäure und Benzoësäure.

7. **Benzoylweinsäure** $C_{11}H_{10}O_7 = CO_2H.CH(O.C_7H_5O).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Weinsäure und Benzoësäure auf 150° (DESSAIGNES, *J.* 1857, 307). — Mikroskopische Krystalle. Löst sich leichter in Wasser, aber schwerer in Alkohol als Benzoësäure. Zersetzt sich beim Schmelzen unter Entwickelung von Benzoësäure. — $Ag_2.C_{11}H_8O_7$. Niederschlag.

Aethylester $C_{15}H_{18}O_7 = (C_2H_5)_2.C_{11}H_8O_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Wei ester mit Benzoylchlorid im Wasserbade (PERKIN, *A. Spl.* 5, 275). — Scheidet sich ölig aus, wird aber bei längerem Stehen fest und krystallisirt dann in Prismen. Sch 64°. Etwas löslich in siedendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkoh Aether. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Benzoylweinsäureamid (?). Ueberschalkoholisches Kali bewirkt Zerlegung in Weinsäure, Benzoësäure und Alkohol. man nur (1 Mol.) Kali und verdünnt den Ester mit Alkohol, so bildet sich nebe zoylweinsäure

Aethylbenzoweinsäure $C_{13}H_{14}O_7 = CO_2H.C_2H_2O_2(C_7H_5O).CO_2.C_2H_5$. K büschel. Schwer löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Wird Kali leicht zersetzt, und auch die Salze sind sehr unbeständig.

Acetylbenzoweinsäureester $C_{17}H_{20}O_8 = (CO_2.C_2H_5).CH(C_2H_3O_2).CH(C_7H_5O$ C_2H_5). Es gelingt nicht, in Benzoylweinsäureester durch Benzoylchlorid eine zwei zoylgruppe einzuführen, leicht wirkt aber Acetylchlorid, bei 140—150°, ein (PERKIN). - flüssiges Oel. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. lisches Kali bewirkt völlige Spaltung in Alkohol, Essigsäure, Benzoësäure und We

Dibenzoylweinsäureanhydrid $C_{18}H_{12}O_7 = C_2H_2(C_7H_5O_2)_2.C_2O_3$. Kleine Schmelzp.: 174° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, unlöslich in Wasser. Löst sich in NH_3; aus dieser Lösung wird durch HCl ein schmelzender Körper gefällt.

8. **Benzoyltraubensäure** $C_{11}H_{10}O_7 = C_4H_5(C_7H_5O)O_6$. **Aethylester** $(C_2H_5)_2.C$ *Bildung.* Aus Traubensäureester und Benzoylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 278). - tallisirt schwerer als Benzoylweinsäureester. Schmelzp.: 57°.

9. **Benzoyldesoxalsäureäthylester** $C_{18}H_{22}O_9 = C_2H(C_7H_5O_2)(HO)(CO_2.C_2H_5$ *dung.* Aus Desoxalsäureäthylester $C_5H_3O_8(C_2H_5)_3$ und Benzoylchlorid bei 100° *J. pr.* [2] 20, 155). — Oelig.

Dibenzoyldesoxalsäureäthylester $C_{25}H_{26}O_{10} = C_2H(C_7H_5O_2)_2.(CO_2.C_2H_5)_3$ *dung.* Aus dem Monobenzoylester und Benzoylchlorid bei 150° (KLEIN). — Sehr zäh

10. **Benzoylcarbaminsäureäthylester** $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O)CO_2.C_2H_5$. *dung.* Beim Kochen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Benzoylthioca säureester $NH(C_7H_5O).CO.SC_2H_5$ mit Bleioxyd (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 10, 254). - Nadeln (aus Alkohol von 40—45%). Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in al Alkohol, leicht in Aether, schwerer in Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Kali NH_3, CO_2, Alkohol und Benzoësäure. Verhält sich wie eine einbasische Säure u daher von LÖSSNER betrachtet als Aethylbenzoylcarbaminsäure: $N(C_2H_5.C_7H_5O).C$ $K.C_{10}H_{10}NO_3$. Entsteht als körniger Niederschlag beim Vermischen einer alkoholische der Säure mit alkoholischem Kali. Löst sich nur wenig und unter Zersetzung in ko absolutem Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen des Kalisalzes mit und Bromäthyl entstehen Benzoëester, CO_2, Aether $(C_2H_5)_2O$ und wahrscheinlich Aethy

11. **Benzoylthiocarbaminsäure** $C_8H_7NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.SH$ (?). **Meth** $C_9H_9NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.SCH_3$ (?). *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Rhoda $C_7H_5O.CNS$ mit wasserfreiem Holzgeist (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 330). — Feine (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 97°. Wenig löslich in Wasser, sehr Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit 10 Vol. Wasser auf 100° in Holzgeist, B H_2S und CO_2. Verhält sich wie eine einbasische Säure und wird daher von betrachtet als $N(CH_3.C_7H_5O).CO.SH$. — $Na.C_9H_8NSO_2$. *Darstellung.* Man ver ätherische Lösung des Methylesters mit Natriummethylat $CH_3.ONa$. — Kleine Krystalle. durch Aetzkali oder mit Wasser bei 150° in CO_2, H_2S, NH_3 und Benzoësäure. Mit v Salzsäure wird Benzamid abgeschieden. Mit den Salzen schwerer Metalle bewirkt der M Fällungen.

Aethylester $C_{10}H_{11}NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.SC_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim deln von Rhodanbenzoyl mit absolutem Alkohol (MIQUEL). Beim Eintragen von chlorid in eine Lösung von Rhodankalium in absoluten Alkohol (LÖSSNER, 10, 236). Letzteres Verfahren giebt nur eine geringe Ausbeute (MIQUEL). — gelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol von 80%). Schmelzp.: 73—74°. Seh löslich in Wasser, sehr leicht in starkem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Ko wässriger Kalilauge in Benzoësäure, Rhodankalium, Alkohol, CO_2, NH_3, H_2S. I hitzen für sich werden Benzonitril, CO_2 und Mercaptan gebildet. $C_{10}H_{11}NSO_2 =$ $+ CO_2 + C_2H_5.SH$. — $K.C_{10}H_{10}NSO_2$. Kleine Nadeln. Aeufserst löslich in Wass in Alkohol. — Eine alkoholische Lösung des Esters giebt mit Quecksilber-, Blei- und salzen weifse Niederschläge.

ylbenzoylthiocarbaminsäureäthylester $C_{12}H_{15}NSO_2 = N(C_7H_5O.C_2H_5)$. $_5$(?). *Bildung.* Beim Digeriren des Kaliumsalzes $K.C_{10}H_{10}NSO_2$ mit absolutem und Bromäthyl (LÖSSNER). — Gelbliches, schweres Oel. Leicht löslich in abso- lkohol und Aether. Nicht flüchtig; entwickelt schon bei 45° Mercaptan und il. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Benzoësäure, CO_2, NH_3, Alkohol und n. Alkoholisches Ammoniak erzeugt, in der Kälte, Aethylbenzoylharnstoff.

mylester $C_{13}H_{17}NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.S.C_5H_{11}$ (?). *Bildung.* Bei längerem on Rhodanbenzoyl mit Isoamylalkohol, in der Kälte (MIQUEL). — Kleine Prismen. n Wasser und Alkohol.

nylester $C_{14}H_{11}NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.S.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Bei mehrmonat- tehen von Rhodanbenzoyl mit Phenol (MIQUEL). — Mikroskopische Nadeln (aus m Alkohol). Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ier.

nzoylallophansäureester (?) $C_{11}H_{12}N_2O_4 = NH(C_7H_5O).CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bil-* Aus Urethan und Benzoylchlorid bei 150—160°. $2NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_7H_5O.Cl = $ $O_4 + HCl + C_2H_5.OH$ (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104). — Krystalle. Schmelzp.: 163°.

zoylsulfonsäuren.

nzoylisäthionsäure $C_9H_{10}SO_5 = C_7H_5O_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Er- von isäthionsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht benzoylsäthionsaures ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 235). — $K.C_9H_9SO_5$. Blättchen oder Tafeln. kochendem Alkohol, leicht löslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse, feln. Leicht löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Löslich in Alkohol.

zoylsulfanilidsäure $C_{13}H_{11}NSO_4 = SO_3H.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Bei irkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzanilid oder bequemer durch Er- von sulfanilidsaurem Kalium mit Benzoylchlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.*). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. n wässriger Lösung leicht in Benzoësäure und Sulfanilidsäure. — $K.C_{13}H_{10}NSO_4 +$ Blättchen oder platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Schwer löslicher Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Pulveriger Niederschlag. Fast in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem. Sogar die freie Säure giebt mit um einen Niederschlag des Baryumsalzes. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer löslicher Nieder- $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

zoyl-p-Phenolsulfonsäure $C_{13}H_{10}SO_5 = SO_3H.C_6H_4(OC_7H_5O)$. *Bildung.* Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenylbenzoat $C_6H_5O.C_7H_5O$ oder ssiger beim Erwärmen von p-phenolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid auf ° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 76). — Die Salze sind meist wenig kaltem Wasser. — $K.C_{13}H_9SO_5$. Lange Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in asser, leicht in siedendem. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, unter Abscheidung esäure. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig siedendem. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Erwärmen von o-phenolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht nzoat; auf nitrophenolsulfonsaures Kalium ist Benzoylchlorid ohne Wirkung NOW, *Z.* 1869, 297). — Das Dikaliumsalz der Phenoldisulfonsäure wird ·170° von Benzoylchlorid nicht angegriffen; mit dem Trikaliumsalz entsteht nur ureanhydrid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 271).

zamido-Phenolsulfonsäuren $C_{13}H_{11}NSO_5 = SO_3H.C_6H_3(NH.C_7H_5O).OH$. 1. mido-p-Phenolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Amidophenol- äure mit Benzoylchlorid (POST, HOLST, *A.* 205, 56). — $Na.C_{13}H_{10}NSO_5 + 4^1/_2H_2O$. $+ 4^1/_2H_2O$. In Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. . Glänzende Flittern. In Wasser und Alkohol schwer löslich.

enzamido-o-Phenolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Amido- Sulfonsäure mit Benzoylchlorid (POST, *A.* 205, 62). — In Wasser sehr leicht lös- e Salze sind sehr unbeständig.

zoylthymolsulfonsäuren $C_{17}H_{18}SO_5 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(C_7H_5O_2).SO_3H$. 1. l-α-Thymolsulfonsäure. *Bildung.* Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium und hlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 50). $C_{10}H_{12}(OH)(SO_3K) + C_7H_5OCl$ $_2(OC_7H_5O)(SO_3K) + HCl$. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Tafeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. deln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

nzoyl-γ-Thymolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von trockenem sulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht benzoyl-γ-thymolsulfon-

saures Kalium $C_{10}H_{12}(C_7H_5O_2)(SO_3K) + 3H_2O$. Dasselbe bildet platte Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem lösen (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

2. Säuren $C_8H_8O_2$.

1. **o-Toluylsäure** $o\text{-}CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure spec. Gew. = 1,4 und 2 Vol. Wasser) (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 242). Ebenso aus Cantharen C_8H_{12} (PICCARD, *B*, 12, 579). o-Jodtoluol giebt beim Behandeln mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam o-Toluylsäureester (KEKULÉ, *B.* 7, 1007). o-Toluylsäurenitril entsteht beim Glühen von o-toluolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 246), beim Erhitzen von o-Tolylsenföl $CH_3.C_6H_4.NCS$ mit Kupferpulver (WEITH, *B.* 6, 419), beim Kochen von Iso-o-Toluylnitril $CH_3.C_6H_4.NC$ (WEITH, *B.* 7, 722) und beim Erhitzen von o-Jodtoluol mit Cyansilber auf 350° (MERZ, WEITH, *B.* 10, 751). — Lange Spieße (aus verdünnter, wässriger Lösung). Schmelzp.: 102°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch vollständig verbrannt (F., R.). Wird von Chamäleonlösung und verd. Salpetersäure zu Phtalsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. — $Ca(C_8H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (F., B.). Löst sich in Alkohol (spec. Gew. = 0,83) schwerer, in Wasser aber leichter als p-toluylsaures Calcium. (Trennung von p- und o-Toluylsäure) (FITTIG, RAMSAY). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (F., B.).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_7O_2$. Siedep.: 219,5° bei 713 mm (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301).

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Siedep.: 211° bei 733 mm (ADOR, RILLIET).

Amid $C_8H_7O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Weingeist, in warmem Aether und in conc. Salzsäure (WEITH, *B.* 6, 420).

Nitril $C_7H_7.CN$. Flüssig. Siedep.: 203—204° (cor.) (WEITH, *B.* 6, 419).

Isonitrilchlorid $CH_3.C_6H_4.NC.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von o-Tolylsenföl (LACHMANN, *B.* 12, 139). — Siedep.: 218°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich heftig mit Alkohol, Eisessig, Kalilauge. Mit alkoholischem Kali entstehen o-Ditolylharnstoff und o-Tolylurethan $C_2H_5O.CO.NH(C_7H_7)$, mit Natriumalkoholat nur der letzte Körper.

Nitro-o-Toluylsäure $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Toluylsäure mit conc. Salpetersäure (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 250). — Nadeln. Schmelzp.: 145°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche, feine Nadeln.

Toluylsulfaminsäuren $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(CO_2H)(SO_2.NH_2)$. 1. **(a-)m-Toluylsulfaminsäure** ($CO_2H : CH_3 : SO_2.NH_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Versetzen einer Lösung von 20 g o-Xylolsulfamid $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$ in 1 l Wasser und 10 g KHO, mit einer Lösung von 40 g $KMnO_4$ in 3 l Wasser (JACOBSEN, *B.* 14, 39). Die aus der concentrirten Lösung durch HCl gefällten Säuren werden durch Darstellung von Kaliumsalzen getrennt. Es scheidet sich zunächst das Kaliumsalz der p-Säure aus. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 243°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast gar nicht in $CHCl_3$. In heißem Wasser erheblich weniger löslich als die p-Säure. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° o-Toluylsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali in (a-)m-Oxy-o-Toluylsäure über. — Das Kupfersalz bildet große, hellblaue, sechsseitige Tafeln. — Das Silbersalz bildet kleine, warzenförmig vereinigte Prismen.

2. **p-Toluylsulfaminsäure** ($CO_2H : CH_3 : SO_2.NH_2 = 1:2:4$). Lange Nadeln. Schmelzp.: 217°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Zerfällt mit Salzsäure bei 180° in o-Toluylsäure, NH_3 und H_2SO_4. Giebt beim Schmelzen mit Kali p-Oxy-o-Toluylsäure. — $K.C_8H_8NSO_4$. Große, rhomboëderartige, glasglänzende Krystalle. — Das Kupfersalz bildet hellblaue, würfelartige Krystalle, löslich in Kalilauge. — Das Silbersalz krystallisirt in langen Nadeln und löst sich leicht in heißem Wasser.

2. **m-Toluylsäure** $m\text{-}CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Brom-m-Toluylsäure mit Natriumamalgam (AHRENS, *Z.* 1869, 106; RICHTER, *B.* 5, 424). Bei der Oxydation von (rohem) m-Xylol mit verd. Salpetersäure (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 419; *B.* 4, 410). Reines m-Xylol muß mit verd. Salpetersäure, im Rohr auf 130—150°, erhitzt werden (BRÜCKNER, *B.* 9, 406). Baim Erhitzen von uvitinsaurem Calcium mit 1/2 Thl. Kalkhydrat (BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* 168, 255). $2CH_3.C_6H_3(CO_2)_2Ca + Ca(OH)_2 = (CH_3.C_6H_4.CO_2)_2Ca + 2CaCO_3$. m-Toluylsäurenitril entsteht beim Erhitzen von m-Tolylsenföl $m\text{-}CH_3.C_6H_4.NCS$ mit Kupferpulver auf 200—230° (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 720). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). In Wasser viel leichter löslich als p- oder o-Toluylsäure. Schmelzp.: 105—106°, nach dem Sublimiren: 109—110° (B., R.). Leicht flüchtig mit

[Wa]sserdämpfen. Wird von Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Flache Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Kleine Blättchen. — $Ag.\bar{A}$ (WEITH, LANDOLT).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_7O_2$. Siedep.: 224,5—226,5° bei 710 mm (ADOR, RILLIET, B. 12, 2300).

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Siedep.: 218° bei 724 mm (ADOR, RILLIET).

Chlortoluylsäure $C_8H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$. *Bildung.* Aus Nitro-m-Toluylsäure durch Austausch der NO_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 144, 1[8]). Bei der Oxydation von (rohem) Chlorxylol mit Chromsäuregemisch (VOLLRATH, A. 144, 266). — Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem. Schmelzp.: 203°.

Salze: VOLLRATH. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich. — Ba.$\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_6ClO_2$. Flüssig. Siedep.: 260—265°.

Dichlortoluylsäure $C_8H_6Cl_2O_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von rohem Dichlorxylol (Siedep.: 222°) mit Chromsäuregemisch (HOLLEMANN, *A.* 144, 2[69]). Der Zusammenhang dieser Säure mit m-Toluylsäure ist noch nicht nachgewiesen. — Sehr schwer lölich in Wasser. Schmelzp.: 160—161°. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Bromtoluylsäuren $C_8H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$. 1. Säure aus Bromxylol. *Bildung.* Bei der Oxydation von Brom-m-Xylol mit Chromsäuregemisch (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 32). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in m-Toluylsäure über (AHRENS, *Z.* 1869, 106; BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* 168, 258). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, in Wasser viel schwerer löslich als das Calciumsalz der Bromtoluylsäure aus Brom-p-Xylol. — Ba.$\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_6BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 270—275°. Erstarrt bei —5° krystallinisch.

2. Säure aus p-Bromnitrotoluol. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Bromnitrotoluol (Schmelzp.: 45°) mit Alkohol und KCy auf 220° und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit alkoholischem Kali (RICHTER, *B.* 5, 425). — Die Säure geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in m-Toluylsäure über. Ihr Baryum- und Calciumsalz sind sehr leicht löslich und krystallisiren äußerst schwierig.

Dibromtoluylsäure $C_8H_6Br_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (rohem) Dibromxylol mit Chromsäuregemisch (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 36). — Mikroskopische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem und in kaltem Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2 + 9H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Nitrotoluylsäure $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (rohem) Nitroxylol mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 168). — Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem. Schmelzp.: 211°. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbliche Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_6NO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 55°.

Amid $C_8H_6(NO_2)O.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 151°.

Nitril $C_8H_6(NO_2)N$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 80°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Geht beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium über in eine bei 90° schmelzende Verbindung $C_8H_{10}N_2O$, isomer mit Amidotoluylsäureamid.

Bromnitrotoluylsäure $C_8H_6BrNO_4 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromtoluylsäure (aus Bromxylol) mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 34). — Krystalle. Schmelzp.: 175—176°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Amidotoluylsäure $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Nitrotoluylsäure mit Zinn- und Salzsäure (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 177). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — Ba.$\bar{A}_2 + 10H_2O$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_9NO_2.HCl$. — $C_8HNO_2.HNO_3$. — $(C_8H_9NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem.

Amid $C_8H_6(NH_2)O.NH_2 + H_2O$. *Darstellung.* Aus Nitrotoluylsäureamid und wässrigem Schwefelammonium. — Krystalle. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 115°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem.

Toluylsulfaminsäuren $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. 1. Unsymmetrische Toluylsulfaminsäure ($CO_2H:CH_3:SO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von (a-) m-Xylolsulfonsäureamid $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$ mit Chromsäuregemisch (ILES, REMSEN, *B.* 10, 1044; 11, 229, 888; JACOBSEN, *B.* 11, 895). Schneller erfolgt die Oxydation des Sulfamids durch Chamäleonlösung, doch ist hierbei ein Ueberschuss zu vermeiden, da sonst Bildung von Isophtalsulfaminsäure $(SO_2NH_2).C_6H_3(CO_2H)_2$ eintritt (JACOBSEN). — *Darstellung.* In ein kaltes Gemisch von 141 g $K_2Cr_2O_7$ und 213 g H_2SO_4 (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) trägt man 22 g α-Xylolsulfonsäureamid ein und erhält das Gemenge 1 Stunde lang im Sieden (COALE, REMSEN, *Am.* 3, 205). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 254° (cor.) (JACOBSEN). 100 Thle. Wasser von 15° lösen nicht ganz 2 Thle. Säure. In Alkohol und namentlich in Aether ziemlich schwer löslich. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in p-Oxy-m-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ über. Die freie Toluylsulfaminsäure wird von $KMnO_4$ zu α-Isophtalsulfonsäure oxydirt, während in Gegenwart von Kali Oxydation zu Isophtalsulfaminsäure erfolgt. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich (J.). Hält nach ILES und REMSEN (*B.* 11, 232) $5H_2O$. — Von J., R. wurden noch folgende Salze dargestellt: $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$; — $Ag.\bar{A}$.

2. Benachbarte Toluylsulfaminsäure ($CO_2H.:SO_2:CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Bei der Oxydation von (v-) m-Xylolsulfonsäureamid (Schmelzp.: 95—96°) mit Chromsäuregemisch (JACOBSEN, *B.* 11, 901). — Schmelzp.: 202—203°. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in (v-)s-Oxy-m-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ über. Von Chamäleonlösung wird die Toluylsulfaminsäure in eine Isophtalsulfaminsäure $C_6H_3(SO_2NH_2)(CO_2H)_2$ übergeführt.

3. **p-Toluylsäure** $CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Xylol (BEILSTEIN, YSSEL, *A.* 137, 302), Cymol (NOAD, *A.* 63, 289), Terpentinöl und überhaupt von Terpenen (HIRZEL, *Z.* 1866, 205) mit verdünnter Salpetersäure. Aus p-Bromtoluol mit Kohlensäure und Natrium (KEKULÉ, *A.* 137, 184). Beim Behandeln von p-Bromtoluol mit Chlorameisenester und Natriumamalgam entsteht p-Toluylsäureester (WURTZ, *A. Spl.* 7, 126). Beim Erhitzen von p-Tolylsenföl $CH_3.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver entsteht p-Toluylsäurenitril (WEITH, *B.* 6, 421). Wahrscheinlich bildet Letzteres sich auch bei der Destillation von p-Tolylformamid $CHO.NH.C_7H_7$ mit starker Salzsäure (HOFMANN, *A.* 142, 126). Bei der Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Toluol und Chlorkohlenoxyd entsteht p-Toluylsäurechlorid (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2176). — *Darstellung.* Man kocht anhaltend p-Xylol oder Cymol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,38 und 4 Vol. Wasser), zieht die gebildete Säure mit Natron aus und befreit sie von einem Gehalt an Nitrosäure durch Kochen mit Zinn und Salzsäure. Man löst nun die Säure in Aether, wobei beigemengte Terephtalsäure zurückbleibt, und destillirt sie endlich mit Wasserdämpfen über (KEKULÉ, DITTMAR, *A.* 162, 339; BRÜCKNER, *A.* 205, 113). — Man schmilzt p-Toluyl-o-Benzoësaures Natrium mit 5—6 Thln. Kali (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 508). $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + 2KOH = CH_3.C_6H_4.CO_2H + C_6H_5.CO_2K + H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 176—177° (BEILSTEIN, YSSEL); 180° (FISCHLI, *B.* 12, 615). Siedep.: 264° (CANNIZZARO, *A.* 124, 254); 274—275° (corr.) (FISCHLI). Löst sich reichlich in kochendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Terephtalsäure über (BEILSTEIN, YSSEL). — $K.\bar{A}$. (B., Y.). — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (B., Y.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$, Nadeln. (B., Y.). — $Ba.\bar{A}_2$ (NOAD). — $Cu.\bar{A}_2$ (N.). — $Ag.\bar{A}$. (N.).

Methylester $CH_3.C_8H_7O_2$. Intensiv riechende Krystalle. Schmelzp.: 32°; Siedep.: 217° (FISCHLI).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 228° (NOAD).

Phenylester $C_6H_5.C_8H_7O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Toluylsalicylsäureanhydrid (KRAUT, *J.* 1858, 406). — Blättchen. Schmelzp. 71—72°.

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 214—216°; spec. Gew. = 1,175 (CAHOURS, *A.* 108, 316). Siedep.: 224—226° bei 720mm (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2298).

Amid $C_8H_7O.NH_2$. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 151° (FISCHLI, *B.* 12, 615). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Aether (SPICA, *B.* 9, 82; vrgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489).

Anilid $C_{14}H_{13}NO = C_8H_7O.NH(C_6H_5)$. Sehr feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelz.: 139° (FISCHLI, *B.* 12, 615); 140—141° (BRÜCKNER, *A.* 205, 132). Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Eisessig. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Terephtalsäure oxydirt.

o-Nitranilid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7O.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Aus Toluylchlorid und o-Nitranilin (BRÜCKNER, *A.* 205, 118). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

Xylid $C_{16}H_{17}NO = C_8H_7O.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus p-Toluylchlorid und Xylidin (aus Steinkohlentheerxylol) (BRÜCKNER, *A.* 205, 124). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

xylid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_8H_7O.NH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Eingießen ischen Menge rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung des Xylids). — Feine gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Liefert mit Sn las Amidin $C_{16}H_{16}N_2$.

. $C_8H_7N = CH_3.C_6H_4.CN$. Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann Siedep.: 217,8° (SPICA, PATERNÒ, *B.* 8, 441; vrgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489).

ortoluylsäure $C_8H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$ ($CO_2H:Cl:CH_3 = 1:3:4$). *Bil-* i der Oxydation von Chlorcymol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)Cl$ (aus Carvakrol und PCl_5 Chloriren von Cymol) mit verdünnter Salpetersäure (FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* GERICHTEN, *B.* 10, 1249). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 194—196° (corr: (GERICHTEN, *B.* 11, 366). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in kaltem - $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzige Krystalldrusen (G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (G.).

toluylsäure $C_8H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$ ($CO_2H : Br : CH_3 = 1:3:4$). *Bil-* der Oxydation von gebromtem Cymol (LANDOLPH, *B.* 5, 268), Brom-p-Xylol (, DIECKMANN, *A.* 171, 83), Brom-p-Aethyltoluol (MORSE, REMSEN, *B.* 11, 225) säuregemisch. Bei 12stündigem Stehen von trockner p-Toluylsäure mit über- trocknem Brom, in der Kälte (BRÜCKNER, *B.* 9, 407). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp: 203,5—204°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in . Wird von Natriumamalgam in p-Toluylsäure übergeführt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. ln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kurze, haarfeine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

toluylsäuren $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. 1. m-Nitro-p-Toluylsäure $)_2 : CH_3 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln von Cymol mit höchst conc. ıre (NOAD, *A.* 63, 297; vrgl. FITTICA, *A.* 172, 309). Beim Erwärmen von ure mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 251). — Grofse, Prismen (aus Alkohol) (AHRENS, *Z.* 1869, 104). Schmelzp.: 189—190°. Schwer kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$ + deln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (AHRENS). — $Ag.\bar{A}$.

ylester $CH_3.C_8H_6(NO_2)O_2$. Krystalle (NOAD).
ylester $C_2H_5.C_8H_6(NO_2)O_2$. Hellgelbe Krystalle (NOAD).
ere Nitrotoluylsäuren unbekannter Constitution. AHRENS (*Z.* 1869, mte rohe Toluylsäure (erhalten durch Oxydiren von käuflichem Xylol mit etersäure) mit rauchender Salpetersäure und erhielt, aufser der obigen Nitro- ıre (Schmelzp.: 190°), noch 2 Nitrotoluylsäuren, deren Calciumsalze in Wasser aren, als jenes der Nitro-p-Toluylsäure. Die eine Säure krystallisirte aus monoklinen Prismen und schmolz bei 220°, die andere bildete haarfeine, lange d schmolz bei 217—218°.

üssige Nitrocymol $C_{10}H_{13}(NO_2)$ giebt bei der Oxydation mit Chromsäurege- β-Nitrotoluylsäure, die beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. :h kaum in kaltem Wasser, in 500 Thln. heifsem Wasser, ziemlich schwer in on 90%) (FITTICA, *B.* 7, 1357). Ihr in Wasser leicht lösliches Baryumsalz t in Nadeln (LANDOLPH, *B.* 5, 937; FITTICA, *A.* 172, 316). — Bei der Oxydation m Nitrocymol (Schmelzp.: 125°) mit Chromsäuregemisch entsteht eine γ-Nitro- ıre, die beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, in heifsem Wasser unlöslich ist und auch in Alkohol (von 90%) sich nur schwer löst (FITTICA, .7). — β und γ Nitrotoluylsäure werden von Zinn und Salzsäure nicht ange- ›er mit Natriumamalgam erhält man Azotoluylsäuren. β-Nitrotoluylsäure bei p-Azotoluylsäure, aus der γ-Nitrotoluylsäure entsteht eine isomere Azo- : beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen (FITTICA, *B.* 7, 1358).

ro-p-Toluylsäure $C_8H_6N_2O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen ylsäure mit Salpeterschwefelsäure (BRÜCKNER, *B.* 8, 1678). — Hellgelbe Blätter ıdem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht Alkohol und Aether. Schmelzp.: 157—158°. Sublimirbar. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. — I_2O. Dicke, rothe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln, ziemlich leicht löslich Wasser, leicht in siedendem. — $Ag.\bar{A}$.

nitrotoluylsäure $C_8H_6BrNO_4 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim von Brom-p-Toluylsäure mit höchst concentrirter Salpetersäure (LANDOLPH, *B.* Nadelförmige Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°. ılich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln (aus ver- lkohol).

.o-p-Toluylsäure $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus der luylsäure mit Zinn und Salzsäure (AHRENS, *Z.* 1869, 104). — Zollange, haar-

feine Nadeln. Schmelzp.: 164—165°. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ba(C_8H_8NO_2)_2$ + $1^1/_2H_2O$. In Wasser äufserst leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2$. Pulvriger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. — $C_8H_9NO_2.HCl$. — $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (CAHOURS, *A.* 109, 17).

Asotoluylsäure $(C_8H_7NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Nitro-p-Toluylsäure mit Natriumamalgam; entsteht auch bei gleicher Behandlung der β-Nitrotoluylsäure (s. S. 1163) (FITTICA, *B.* 7, 1358). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 182—184°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kochendem, leicht in Alkohol.

Thiotoluylsäureamid $C_8H_9NS = CH_3.C_6H_4.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von p-Toluylsäurenitril (PATERNÒ, SPICA, *B.* 8, 441). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 168°. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in p-Xylylamin $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$ über.

Toluylsulfonsäuren $C_8H_8SO_5 = CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. 1. p-Toluyl-o-Sulfonsäure ($CO_2H:SO_3H:CH_3$ = 1:2:4). *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiothymol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (FITTICA, *A.* 172, 329). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in Alkohol. — $Mg.C_8H_6SO_5$ (aus absolutem Alkohol). Gelbliche Krystalle.

2. p-Toluyl-m-Sulfonsäure ($CO_2H:SO_3H:CH_3$ = 1:3:4). *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiocarvakrol mit Salpetersäure (FLESCH, *B.* 6, 480; BECHLER, *J. pr.* [2] 8, 170) oder von Cymolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (REMSEN, BURNEY, *Am.* 2, 411). Aus p-Toluylsäure und SO_3 (FISCHLI, *B.* 12, 616). — Nadeln. Zersetzt sich bei 185—190° ohne Schmelzung. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether (FISCHLI). Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in Oxytoluylsäure $C_8H_8O_3$ (Schmelzp.: 203—204°) über. — $K.C_8H_7SO_5$ + $3H_2O$ (F.). Hält $2H_2O$ (REMSEN, BURNEY). — $Mg.C_8H_6SO_5$ + $3H_2O$ (B.). Hält $7H_2O$ (FISCHLI). — $Ba.\bar{A}_2$ + $3H_2O$ (FISCHLI). — $Pb.C_8H_6SO_5$ + $3H_2O$. Körniges Pulver (F.). Hält $1H_2O$ (B.). Krystallisirt mit $3H_2O$ in Nadeln, die in heifsem Wasser leicht löslich sind (FISCHLI). — $Ag_2.\bar{A}$ + H_2O (FISCHLI).

Amid $C_7H_6(CO.NH_2)(SO_2.NH_2)$ + $^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4). Lange Nadeln. Schmelzp.: 228° (FISCHLI).

Wahrscheinlich entsteht dieselbe Säure bei der Oxydation von Cymolsulfonsäure durch Salpetersäure (R. MEYER, BAUR, *B.* 13, 1498). — Die freie Säure hält $2H_2O$, von denen $1H_2O$ über Schwefelsäure entweicht. — $K.\bar{A}$ + $1^1/_2H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2$ + $7H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Körnige Krystalle. — $Pb.\bar{A}_2$ + $3^1/_2H_2O$. — $Ag.\bar{A}$ + H_2O. Mikroskopische Nadeln.

Amid $C_8H_6SO_3(NH_2)_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 218°.

Toluylsulfaminsäure $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Xylolsulfonsäureamid (ILES, REMSEN, *B.* 11, 230) oder von Cymolsulfonsäureamid (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433) mit Chromsäuregemisch. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 267°. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220° unter Abscheidung von p-Toluylsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali in m-Oxy-p-Toluylsäure und dann in Oxyterephtalsäure über (H., R.). Kaliumpermanganat oxydirt die freie Säure zu Terephtalsulfonsäure und das Kaliumsalz zu Anhydrosulfaminterephtalsäure. — $Ca.\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ + $2H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Mn.\bar{A}_2$ + $5H_2O$.

p-**Tolursäure** $C_{10}H_{11}NO_3 = (CH_3.C_6H_4.CO)NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* p-Toluylsäure, innerlich eingenommen, geht als Tolursäure in den Harn über (KRAUT, *A.* 98, 360). — Blättchen (aus Wasser), rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—165°. Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser. — $Ca(C_{10}H_{10}NO_3)_2$ + $3H_2O$. Plattenförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Ba.\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Mikroskopische Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Eine isomere Tolursäure (m-Tolursäure?) wird nach dem Genuss von (käuflichem) Xylol im Harn abgeschieden (SCHULTZEN, NAUNYN, *Z.* 1868, 29). — Flüssig, löslich in Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz krystallisirt nicht. — $Zn.\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2$ + $6H_2O$. Kleine blaugrüne Drusen.

4. α-**Toluylsäure** (Phenylessigsäure) $C_6H_5.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ (aus Benzylchlorid und KCN) mit Kali (CANNIZZARO, *A.* 96, 247). Beim Kochen von Vulpinsäure mit Baryt (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 64). $C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = 2C_8H_8O_2 + CH_3.OH + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure). Beim Kochen von Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (BROWN, *Z.* 1865, 443). Beim Schmelzen von Atropasäure mit Aetzkali (KRAUT, *A.* 148, 242). Bei der Fäulniss von Serumalbumin (H. und E. SALKOWSKI, *B.* 12, 649) oder von Wolle mit Pankreasdrüse (SALKOWSKI, *H.* 2, 420). Beim Erhiten von Chloressigsäureester und Brom-

Kupfer auf 180—200° entsteht α-Toluylsäureester (ZINCKE, *B.* 2, 738). $ClCH_2.$ + C_6H_5Br + Cu = $C_6H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5$ + ClCuBr. — *Darstellung.* Man be-
ıe ammoniakalische Lösung von Phenylchloressigsäure mit Zinkstaub in der Kälte
B. 14, 239). — In eine erwärmte Lösung von 60 g KCN (von 99%) in 55 g H_2O
allmählich ein Gemisch von 100 g Benzylchlorid und 100 g Alkohol und erhitzt 3
ıng auf dem Sandbade. Dann wird die obere Schicht abgehoben, destillirt und Alles
übergehende in die Lösung von 45 g KHO und 25 g H_2O gegossen und gekocht
H_3 entweicht (MANN, *B.* 14, 1645). — Dünne Blätter. Schmelzp.: 76,5°; Siedep.:
5° (cor.). Spec. Gew. = 1,0778 bei 83°, = 1,0334 bei 135° (gegen Wasser von 4°)
= 1,228 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich
dem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von einem Gemenge von Braun-
verd. Schwefelsäure zu Bittermandelöl, Benzoësäure, Ameisensäure und CO_2
Verhält sich gegen Brom und Salpetersäure dem Toluol analog, d. h. es ent-
ıstitutionsprodukte der p- und der o-Reihe angehörig. — Elektrolyse von α-Toluyl-
deren Kaliumsalz: SLAWIK, *B.* 7, 1052. — Geht, innerlich eingenommen, als
tursäure in den Harn über. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (KRAUT). Nadeln. Hält, über
ıre getrocknet, $2H_2O$ (BROWN). — Ag.Ā. Blättchen.

ylester $CH_3.C_8H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 220°: spec. Gew. = 1,044 bei 16°
WSKY, *B.* 2, 208).

ylester $C_2H_5.C_8H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 226°; spec. Gew. = 1,031 (RADZISZEWSKY).
29° (cor.); spec. Gew. = 1,0861 bei 16° (HODGKINSON, *Soc.* 37, 481). Zerfällt
ärmen mit Natrium in Essigäther, Wasserstoff, α-toluylsaures Natrium und den
Körper $C_{18}H_{20}O_{21}$, der bei 250° (bei 60 mm) siedet, ein spec. Gew. = 1,0628
sitzt und beim Behandeln mit Kali α-Toluylsäure liefert (H.).

ylester $C_3H_7.C_8H_7O_2$. Siedep. 238°; spec. Gew. = 1,0142 bei 18° (HODGKINSON,
183). Giebt mit Natrium: essigsaures Propyl, α-toluylsaures Natrium und
s Oel $C_{22}H_{20}O_2$, das bei 335° bei 50 Mill. siedet. Durch weiteres Behandeln
ım liefert dieses Oel den Körper $C_{24}H_{20}O_8$, der aus Ligroïn in Nadeln krys-
ei 170° schmilzt und ein spec. Gew. = 1,039 bei 17° hat. Derselbe ist unlöslich
, Alkalien und Säuren, und fast unlöslich in Alkohol und Aether.

ıtylester $C_4H_9.C_8H_7O_2$. Siedep.: 247° (HODGKINSON).

ylester $C_7H_7.C_8H_7O_2$. Siedep.: 317—319°; spec. Gew. = 1,101 (SLAWIK, *B.* 7,
edep.: 270° bei 160 mm; spec. Gew. = 1,0938 bei 17° (HODGKINSON). Liefert
ım: Wasserstoff, α-Toluylsäure, Phenylbenzylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$ und ein Oel
das bei 320° (bei 60 mm) siedet.

rid $C_8H_7O.Cl$. Flüssig (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 68).

l $C_8H_7O.NH_2$. Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 154—155°; Siedep.: 181—184°
;, *J. pr.* [2] 7, 100). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem
ıd Alkohol, sehr schwer in Aether (vrgl. BERNTHSEN, *A.* 184, 317). Schwer
kaltem Benzol (REIMER, *B.* 13, 741). Löst HgO unter Bildung einer in feinen
ystallisirenden und bei 208° schmelzenden Verbindung (REIMER).

.uyldiamidobrenztraubensäure $C_{19}H_{20}N_2O_4 = (CH_3.C_6H_4.CO.NH)_2.C(CH_3)$.
Bildung. Durch Eintragen von (2 Mol) Benzylcyamid in eine kaltgehaltene
ın (1 Mol) Brenztraubensäure in Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1600). — Gleicht
ızoyldiamidobrenztraubensäure (S. Benzamid). Schmelzp.: 145°.

luylsäureamid und Aldehyde. **Methylendiphenylacetamid** $C_{17}H_{18}N_2O_2$
$CH_2.CO.NH)_2.CH_2$. *Bildung.* Man erhitzt ein Gemenge von (1 Thl.) Methylal
hln.) Benzylcyanid erst mit einem Gemisch gleicher Volume Eisessig und conc.
äure, später mit conc. H_2SO_4 allein, lässt einige Stunden stehen und fällt mit
IEPP, *B.* 10, 1650). $2C_6H_5.CH_2.CN + CH_2(OCH_3)_2 + 2H_2O = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.$
$CH_3.OH$. — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Destillirt gröfsten-
ersetzt. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leichter in
cht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen mit Salzsäure
alkoholischer Kalilauge, im Rohr, wird α-Toluylsäure abgeschieden. Beim Er-
mit verd. Schwefelsäure und Braunstein wird quantitativ α-Toluylsäureamid

ylidendiphenylacetamid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH.CH_3$. *Bildung.*
etzt α-Toluylsäureamid mit Acetaldehyd und giebt 2—3 Tropfen conc. Salzsäure
ERNTHSEN, *A.* 184, 318). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:
. Wenig löslich in Aether und in heifsem Wasser, etwas leichter in kochendem
Verdünnte Natronlauge wirkt nicht ein, beim Kochen mit sehr verdünnter
und wenig Alkohol tritt aber Spaltung in Aldehyd und α-Toluylsäure ein.

hloräthylidendiphenylacetamid $C_{18}H_{17}Cl_3N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH.$

CCl_3. *Bildung.* Aus Benzylcyanid und Chloral, wie **Methylendiphenylacetamid** (I *B.* 10, 1651). — Kleine Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelz

α-Toluylsäureanilid $C_{14}H_{13}NO = C_8H_7O.NH(C_6H_5)$. Platte Nadeln. Schmelzp.: (HOFMANN, *B.* 13, 1225).

Nitril (Benzylcyanid) $C_8H_7N = C_6H_5.CH_2.CN$. *Vorkommen.* Im ätheris Oele der Kapuzinerkresse (Tropaeolum majus) (HOFMANN, *B.* 7, 518); im ätheris Oele der Gartenkresse (Lepidium sativum) (HOFMANN, *B.* 7, 1293). — *Darstellung.* I Kochen von Benzylchlorid mit Cyankalium. — Flüssig. Siedep.: 231,7° (cor.) (H.). Gew. = 1,0155 bei 8° (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 198), = 1,0146 bei 18° (H). Geht beim handeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in Phenyläthylamin $C_6H_5.C$ NH_2 über. Brom, in auf 170° erhitztes Benzylcyanid getropft, erzeugt Diphenylfun säurenitril $\begin{matrix} C_6H_5.C.CN \\ \| \\ C_6H_5.C.CN \end{matrix}$, neben einem andern, wahrscheinlich isomeren Körper. Be sehr lebhaft mit Zinkäthyl unter Bildung von Kyanbenzin, Benzacin u. a. Körpern. Ben cyanid liefert mit (1 Mol.) Brom wesentlich Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ daneben das Bromid $C_8H_7.CN.Br_2$. Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 160–1 wird Dicyanstilben $C_{14}H_{10}(CN)_2$ gebildet uud eine kleine Menge eines isomeren Körp (REIMER, *B.* 14, 1800).

Bromid (Phenylbromacetimidbromid) $C_8H_7NBr_2 = C_6H_5.CHBr.C(NH)Br$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Benzylcyanid mit (1 Mol.) Brom (REIMER, *B.* 1797). Man versetzt das Produkt mit viel Aether und filtrirt, nach einigen Tagen, gefällte Bromid ab. — Krystalle, äufserst schwer löslich in den Lösungsmitteln, leichtesten noch in kochendem Eisessig. Wasser spaltet, schon bei gelindem Erwärm HBr und NH_4Br ab; auch heifser Alkohol bewirkt Zersetzung. Schmilzt gegen unter völliger Zersetzung. Conc. Salzsäure und Eisessig wirken, bei Siedehitze, e ein. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° in HBr, NH_4 Mandelsäure $C_8H_8O_3$.

Kyanbenzin $(C_8H_7N)_3$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben and Produkten, beim Behandeln von Benzylcyanid mit Zinkäthyl (FRANKLAND, TOMPKINS, 37, 567). Man behandelt das Produkt mit heifsem Alkohol und erhält dann zuni Krystalle von Kyanbenzin und dann von Benzacin. — Seideglänzende Nadeln. Schme 170—171°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem; leicht lö in Benzol, CS_2 und Eisessig. Giebt mit verdünnter Salzsäure eine gummiartige M

Benzacin $C_{32}H_{27}N_3O$. *Bildung.* Siehe Kyanbenzin. — Rhomboëdrische Kry oder hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 150°. Indifferent. (FRANKLAND, TOMPKINS).

p-Chlorphenylessigsäure $C_8H_7ClO_2 = C_6H_4Cl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* D Kochen des Nitrils $C_6H_4Cl.CH_2.CN$, das aus p-Chlorbenzylchlorid und KCN ent (NEUHOF, *A.* 147, 346) mit Kali. Beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Chlor an der S (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 60° (N.) (R.); 103,5—104° (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 89). Leicht löslich in Wasser und leichter in Alkohol und Aether. — Salze: NEUHOF. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Rhodanid $C_9H_6ClNS = C_6H_4Cl.CH_2.SCN$. *Bildung.* Beim Kochen von p-C benzylbromid $C_6H_4Cl.CH_2Br$ mit alkoholischer Rhodankaliumlösung (JACKSON, F *Am.* 2, 91). — Lange, unangenehm riechende Nadeln. Schmelzp.: 17°. Nicht mit W dämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w.

Amid $C_8H_6ClO.NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht lösli Alkohol nnd Aether, wenig in heifsem Wasser (NEUHOF).

Nitril $C_8H_6ClN = C_6H_4Cl.CH_2.CN$. *Bildung.* Bei 5—6stündigem Erhitze p-Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ mit Alkohol und Cyankalium auf 120—130° (NE Bei längerem Stehen des öligen Nitrils beobachteten JACKSON und FIELD (*Am.* die Abscheidung einer kleinen Menge prismatischer Krystalle, welche bei 29° schm und sich leicht in Alkohol und Aether lösten. Vielleicht bestanden sie aus einem meren Nitril.

Phenylchloressigsäure $C_8H_7ClO_2 = C_6H_5.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim E von Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH)CO_2H$ mit Salzsäure auf 140° (RADZISZEWSKI, *B.* 2 — *Darstellung.* Man erhitzt blausaures Bittermandelöl $C_7H_6O.CNH$ mit bei 0° gesättigte säure 2 Stunden lang auf 130—140° (SPIEGEL, *B.* 14, 239). — Rhombische Taf Schmelz.: 78°. Geht durch Natriumamalgam in α-Toluylsäure über. Giebt beim I mit Kalilauge Mandelsäure und beim Behandeln mit NH_3 und Zinkstaub α-Toluy Die Salze sind sehr unbeständig.

Phenyldichloressigsäure $C_8H_6Cl_2O_2 = C_6H_5.CCl_2.CO_2H$. *Bildung.* B Einwirkung von Chlor auf Phenylchloressigsäure an der Sonne (RADZISZEWSKI).

entsteht beim Behandeln von Benzoylameisensäureester $C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5$ mit CN, *B.* 12, 630). — Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 50—55° (C.), 69° (R.). Alkohol und Aether äufserst löslich. Sehr zerfliefslich. Giebt bei der Oxy- chromsäuregemisch Benzoësäure.

ester $C_2H_5.C_8H_5Cl_2O_2$. Flüssig. Siedep.: 263—266° (C.).

$C_6H_5.CCl_2.CN$ — s. S. 1093.

-Toluylsäuren $C_8H_7BrO_2 = C_6H_4Br.CH_2.CO_2H$. 1. o-Säure. *Bildung.* ben der p-Säure, beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Brom und HgO oc. 37, 94). Man trennt die Säuren durch Darstellung ihrer Baryumsalze. r p-Säure ist weniger in Wasser löslich. — Das Nitril der Säure entsteht von o-Brombenzylbromid mit alkoholischem Cyankalium (JACKSON, WHITE, — Lange flache Nadeln oder monokline Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: Wird von Chamäleonlösung zu o-Brombenzoësäure oxydirt. Leicht löslich in her und CS_2; schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in heifsem. — $Ca.\bar{A}_2$. löslich in Wasser (JACKSON, WHITE). — Das Baryumsalz ist ein Firnifs. — rschlag, aus kleinen Nadeln bestehend (J., W.).

$C_6H_4Br.CH_2.CN$. Oel; erstarrt nicht im Kältegemisch (JACKSON, WHITE).

re. *Bildung.* Durch Bromiren von α-Toluylsäure (RADZISZEWSKY, *B.* 2, s, *Soc.* 37, 94). Durch Zerlegen des Nitrils mit Salzsäure im Rohr auf 100° OWERY, *B.* 10, 1210). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 114,5° (J., L.). Wenig em Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht in Alkohol, Aether und CS_2. Geht dation durch Chromsäuregemisch in p-Brombenzoësäure über. — Derivate: OWERY. — Das Calciumsalz bildet Warzen. — Das Baryumsalz krystallisirt - $Cu.\bar{A}_2$. Amorph, in Wasser unlöslich. — $Ag.\bar{A}$.

$C_8H_6BrN = C_6H_4Br.CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Brombenzyl- Alkohol und Cyankalium. — Krystalle. Schmelzp.: 46°. Unlöslich in Wasser, in Alkohol, Aether, CS_2.

bromessigsäure $C_8H_7BrO_2 = C_6H_5.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen säure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120—130° (GLASER, RADZI- 1868, 142). Beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Brom bei 150° (RADZI- 2, 208). — Grofse, monokline Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 83—84°. Geht leln mit Natriumamalgam in α-Toluylsäure über. Beim Kochen mit Natron ndelsäure und beim Kochen mit alkoholischem Kali Aethylmandelsäure. Bei ung von alkoholischem Cyankalium auf Phenylbromessigsäureester entsteht icarbonsäureester $(C_2H_5)_2.C_{16}H_{12}O_4$.

Phenylbromacetonitril) $C_8H_6BrN = C_6H_5.CHBr.CN$. Ist das Haupt- Einwirkung von (1 Mol.) Brom auf Benzylcyanid (REIMER, *B.* 14, 1798). — 160—180° in HBr und Dicyanstilben $C_{14}H_{10}(CN)_2$. Leichter erfolgt diese im Kochen mit alkoholischem Cyankalium; wendet man hierbei einen Ueber- CN an, so entsteht daneben Dicyandibenzyl $C_{14}H_{12}(CN)_2$. Alkoholisches Kali ein und bildet Stilbendicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_4$.

-α-Toluylsäure $C_8H_6Br_2O_2 = C_6H_3Br_2.CH_2.CO_2H$ entsteht in kleiner Menge, rom-α-Toluylsäure mehrere Monate lang mit Brom an die Sonne gestellt s, *Soc.* 37, 97).

Toluylsäure $C_8H_7JO_2 = C_6H_4J.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen nit rauchender Salzsäure auf 100° (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 56; *Am.* 2, 253). Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 135°. Etwas löslich in kaltem Wasser, sem Wasser, in Alkohol und Aether. Wird bei der Oxydation in p-Jodbenzoë- führt. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Leicht lösliche, kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger der aus heifsem Wasser in glänzenden Tafeln krystallisirt.

C_8H_6JN. *Bildung.* Aus p-Jodbenzylbromid und KCN. — Perlmutterglän- (aus Alkohol). Schmelzp.: 50,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in her, CS_2 u. s. w. (M., J.).

Toluylsäuren $C_8H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO_2H$. 1. o-Nitro-α-Toluyl- *dung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der p-Säure, beim Nitriren von (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 648). Man neutralisirt die Säuren mit Baryt und ist Warzen des p-Salzes, gelöst bleibt das o-Salz. — Nadeln (aus heifsem i freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich monokline Schmelzp.: 137—138°. (BEDSON, *Soc.* 37, 93). In Wasser löslicher als die ht bei der Oxydation in o-Nitrobenzoësäure über. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schuppen. ei 100—110° (B.).

o-α-Toluylsäure. *Bildung.* Beim Auflösen von α-Toluylsäure in kalter alpetersäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl.

α-Toluylsäure in 10 Thln. rauchender Salpetersäure, gieſst die Lösung in die vierfache Wasser und concentrirt die Flüssigkeit langsam auf dem Wasserbade. Die auskrystallisirte führt man in den Methylester über und krystallisirt diesen aus Ligroïn um. Dadurd reiner p-Nitro-α-Toluylester erhalten, den man vorsichtig mit Natronlauge zerlegt (Maxwe 12, 1765). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 151,5—152° (Maxwell). von Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Leicht löslich in Alkohol u schwer in kaltem Wasser. — Salze: Maxwell. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. (R.). — $Ba\bar{A}_2$. Nadeln; leicht löslich in Wasser. Hält $7H_6O$, von denen $5H_2O$ leicht an der Luft entw (Bedson, *Soc.* 37, 92). — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_9H_9NO_4 = CH_3.C_8H_6(NO_2)O_2$. Lange, schöne Nadeln (aus Li Schmelzp.: 54° (Maxwell). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in l Wasser, leichter in heiſsem.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_4 = C_2H_5.C_8H_6(NO_2)O_2$. Dünne Blättchen (aus Li Schmelzp.: 64° (R.), 65,5—66° (M.). Schwerer löslich in Ligroïn wie in Alkohol.

Nitril $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von α-T säurenitril in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (Radziszewski, *B.* 3, 198). — Tafelf Blättchen. Schmelzp.: 114°.

Dinitro-α-Toluylsäure $C_8H_6N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.CO_2H(CH_2.CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitro-α-Toluylsäure mit Salpetersch säure (Radziszewski, *B.* 2, 210). — *Darstellung.* Man trägt langsam 50 g α-Toluyls 300 g abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein, giebt dann, ohne zu kühlen, 300 g V hinzu und gieſst, nach 10 Minuten, die Lösung in das 10fache Volumen kalten Wassers entstandene Niederschlag wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt (Gabriel, Meyer, 823). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Die Alkalisalze zerfallen bei gewöhnlicher Temperatur, sofort beim Kochen mit Wasser, in Carbonate u m-Dinitrotoluol (Schmelzp.: 71°). $C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.CO_2K + H_2O = KH.CO_3 +$ $(NO_2)_2.CH_3$ (Radziszewski, *B.* 3. 648). Liefert mit Zinn und Salzsäure p-Amidoo

Aethylester $C_2H_5.C_8H_5N_2O_6$. Lange Nadeln (aus heiſsem Wasser). Schm 35°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (Ga Meyer).

o-Nitrophenylnitrosoessigsäureäthylester $C_{10}H_{10}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH(NO$ C_2H_5. *Bildung.* Durch Eintragen von o-Nitro-p-Amidophenylessigsäureester erhitztes Gemisch von (1 Thl.) conc. Salzsäure und (5 Thln.) einer alkoholischen l von Aethylnitrit (Gabriel, Meyer, *B.* 14, 826). $C_8H_7N_2O_4.C_2H_5 + 2HNO_2 +$ l $ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5 + 3H_2O$ und $ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH(NO).CO_2.C$ $C_2H_5.OH = C_8H_5N_2O_5.C_2H_5 + HCl + N_2 + C_2H_4O$ (Aldehyd). — Lange, gelblich deln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in warmem A Aether und Benzol, schwer in Wasser und CS_2. Unlöslich in NH_3. Löslich in Kal die Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen grünlichgelben, amorphen Niederschlag $Ag.C_{10}H$ Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 160° in CO_2, NH_3, $C_2H_5.Cl$ und o-Nitrobenzo $C_{10}H_{10}N_2O_5 + HCl + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_2H_5.Cl + C_7H_5(NO_2)O_2$.

Bromnitro-α-Toluylsäuren $C_8H_6BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).CH_2.CO_2H$. 1. p-B o-Nitro-α-Toluylsäure. *Bildung* und *Darstellung* siehe p-Brom-m-Nitro-α-T säure (Bedson). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 167—169°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in heiſsem. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäureg keine Bromnitrobenzoësäure (Bedson, *B.* 10, 531). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln

Methylester $CH_3.C_8H_5BrNO_4$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 66—68° (Bed

2. p-Brom-m-Nitro-α-Toluylsäure. *Bildung.* Entsteht, neben der o-Nitr beim Eintragen von p-Brom-α-Toluylsäure in rauchende Salpetersäure (Bedson, S 97; vrgl. Radziszewski, *B.* 2, 207). Das Gemenge beider Säuren wird in einem Gemisch von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser gelöst, wo dann beim Erkalt o-Nitrosäure auskrystallisirt. Die Mutterlauge neutralisirt man mit Baryt und zunächst Krystalle des schwerer löslichen Baryumsalzes der m-Nitrosäure. — Grü abgeplattete Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—114°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heiſsem. Geht bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in p m-Nitrobenzoësäure (Schmelzp.: 198°) über. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Tafeln oder Nad

Methylester $CH_3.C_8H_5BrNO_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 40—41° (Be

Aethylester $C_2H_5.C_8H_5BrNO_4$. Flüssig (B.).

3. o-Bromnitro-α-Toluylsäure (?) *Bildung.* Beim Nitriren von roher α-Toluylsäure (Bedson, *Soc.* 37, 101). Wird das Reaktionsprodukt in Was gossen, so fallen die p-Bromnitro-α-Toluylsäuren aus. Die Mutterlauge wird mit ausgeschüttelt und die in das Chloroform übergegangene Säure aus Eisessig umkrys — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 162°.

-Toluylsäuren $C_8H_9NO_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. 1. o-Amido-α-Toluyl-
ıt im freien Zustande bekannt. Zerfällt, aus den Verbindungen abgeschie-
ı H_2O und das Anhydrid (Oxindol). Entsteht beim Behandeln von o-Amido-
e mit Zinn- und Salzsäure (BAEYER, *B.* 11, 583). Beim Behandeln von
$H_4\langle {CH(OH) \atop NH} \rangle CO$ mit Zinn- und Salzsäure oder mit Natriumamalgam, in
ıer Lösung (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 29).

. $C_8H_7NO = C_6H_4\langle {CH_2 \atop NH} \rangle CO$. *Darstellung.* Eine frisch (zu Dioxindol) redu-
ıng (100 Thle. Wasser auf 1 Thl. Isatin) wird angesäuert und mit Natriumamalgam
ı erwärmt die Lösung und hält sie durch Zusatz von HCl oder H_2SO_4 stets sauer.
ung auch beim Alkalischwerden hellgelb, so neutralisirt man genau mit Soda und
Das ausgeschiedene Oxindol krystallisirt man aus Wasser um. Dasselbe kann auch
. durch Aether entzogen werden (BAEYER, KNOP). — Lange, farblose Nadeln
). Schmelzp.: 120°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Löslich in
Aether, leicht in heissem Wasser. Oxydirt sich im feuchten Zustande
ı der Luft zu Dioxindol. Reducirt bei längerem Kochen eine ammoniakalische
mit Spiegelbildung. — $Ag.C_8H_6NO$. Voluminöser, flockiger Niederschlag, der
körnig wird. — $C_8H_7NO.HCl$. Spiesse, leicht löslich in Wasser.

›xindol $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_6(C_2H_3O)NO$. *Bildung.* Durch Kochen von Oxindol
reanhydrid (SUIDA, *B.* 12, 1327). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:
ɜr löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leichter in Aether, sehr leicht in
andelt sich beim Lösen in kalter, verdünnter Natronlauge um in

lamido-α-Toluylsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Krystalli-
ıilzt unter Bräuung bei 142°. Löslich in Aether. Wird aus der alkoholischen
h Säuren gefällt. Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien glatt in
nd Oxindol. Das Blei-, Kupfer- und Silbersalz sind unlöslich in Wasser.

:indol C_8H_6BrNO. *Darstellung.* Aus Oxindol und Bromwasser (BAEYER,
ederförmige Krystalle. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich
Löst sich unzersetzt in Kalilauge.

ıoxindol $C_8H_4Br_3NO + 2H_2O$. *Darstellung.* Wie bei Bromoxindol (BAEYER,
:hmutzig blassviolette, federförmige Krystalle. Bräunt sich bei 155°, zersetzt
', ohne zu schmelzen. Unzersetzt löslich in Kalilauge.

oxindol $C_8H_6(NO)NO$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure
centige wässrige Oxindollösung (BAYER, KNOP). — Sehr feine, lange, gold-
ı. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Unzersetzt löslich
mit dunkelrothbrauner Farbe. — $Ag.C_8H_5N_2O_2$, Flockiger, orangefarbener
zum ziegelrothen Pulver austrocknend.

.trosooxindol $C_8H_5Br(NO)NO$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung
indol mit Bromwasser, in der Kälte (BAEYER, KNOP). — Krystallbüschel. Schwer
asser, leichter in Alkohol.

ınitrosooxindol $C_8H_3Br_3(NO)NO$. *Darstellung.* Aus Nitrosooxindol und
ı Brom (BAEYER, KNOP). — Schmutzigviolette Nadeln (aus Alkohol). Un-
asser, leicht löslich in kochendem Alkohol. Schmelzp. 162°. Beginnt bei
en, rothen, prismatischen Spiefsen zu sublimiren.

:indol $C_8H_6(NO_2)NO$. *Darstellung.* Durch Eintragen von (1 Mol.) KNO_3 in
te Lösung von 1 Thl. Oxindol in 10 Thln. Vitriolöl (BAEYER, *B.* 12, 1313). —
n oder Körner (aus Wasser). Fängt bei 175° an sich zu zersetzen. Ziemlich
in warmem Alkohol. Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe.

›xindol $C_8H_8N_2O = C_6H_4\langle {CH(NH_2) \atop NH} \rangle CO$ (?). *Darstellung.* Durch Behan-
rosooxindol mit Zinn und Salzsäure (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 37). — Geht beim
ıit Eisenchlorid, Kupferchlorid oder salpetriger Säure in Isatin über (BAEYER,
. — $C_8H_8N_2O.HCl$. Warzen. Verliert bei 80° Salzsäure. Wird von Wasser zer-
scheidung eines rothen Harzes.

ooxindol $C_8H_8N_2O = NH_2.C_6H_3\langle {CH_2 \atop NH} \rangle CO$. *Bildung.* Beim Behandeln
α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 832). —
le, lange Spiefse (aus kochendem Wasser). Sehr leicht oxydirbar. Schmilzt,
r Dunkelfärbung, gegen 200°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und
ıger in Benzol und CS_2. Liefert mit Säuren krystallisirte Salze. — Versetzt
ösung von p-Amidooxindol in Aetheralkohol mit überschüssiger Salzsäure
ɔamylnitrit hinzu, so scheiden sich kleine gelbe Nadeln von Diazonitroso-

oxindolchlorid $C_8H_5N_4ClO = Cl.N_2.C_6H_3\langle{CH_2 \atop N(NO)}\rangle CO$ (?) aus. Diese Nadeln beim Erhitzen, werden aber von heißem Alkohol nur schwierig angegriffen.

Azoxindol $C_8H_6N_2O + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitros (s. Isatin) mit Natriumamalgam und Wasser entsteht Azoxindolnatrium (BAEY — Würfel (aus Alkohol). Sublimirt bei 220°, ohne zu schmelzen, in Blättch schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Verbindet sich mit Basen. HCl eine Verbindung, aus deren Lösung Wasser ein weißes Harz abscheidet. - $N_2O)_2$. Voluminöser Niederschlag, der zu einer hornartigen Masse eintrocknet.

Chloroxindolchlorid $C_8H_5Cl_2N = C_6H_4\langle{CHCl \atop N}\rangle CCl$. *Bildung.* Beim von Oxindol oder Dioxindol $C_8H_7NO_2$ mit PCl_5 (BAEYER, *B.* 12, 457). — *Da* Man erhitzt 2 g Oxindol mit 6—8 Thln. PCl_5 und etwas $POCl_3$ einige Minuten lang a giebt dann Aether hinzu und hierauf mit Wasser angerührte Kreide. Man verd Aether und detillirt dann im Dampfstrome. — Glänzende Blättchen (aus heißem Schmelzp.: 103—104°. Riecht stehend nach Indol und Fäces. Ziemlich schw in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn, Eisessig, Benz beständig. Löst sich unzersetzt in Kalilauge. Wird von Natriumamalgam ni griffen. Indifferent. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Vitriolöl entwickelt s Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Indol C_8H_7N und mit HJ:

Retinindol $(C_8H_8NO)_x$ oder C_8H_9NO. *Darstellung.* Man versetzt eine e Lösung von Chloroxindolchlorid mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig. SO_2 hinzugefügt und mit Natron gefällt (BAEYER, *B.* 12, 1313). — Amorph. Nich mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Natron, leicht löslich in Alkohol und Aet eisessigsaure Lösung wird auf Zusatz von Kaliumnitrit roth, und Wasser fällt d Flocken. Dieselbe Lösung, mit HCl versetzt, färbt Fichtenholz roth. Liefer trocknen Destillation Indol.

Oxindolsulfonsäure (?) $C_8H_6NO(SO_3H)$ — s. Hydrindindisulfonsäure (au

2. p-Amido-α-Toluylsäure. *Bildung.* Aus p-Nitro-α-Toluylsäure mit Salzsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209). — Perlmutterglänzende Blättchen. U kaltem Wasser, ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol. Schmilzt setzung bei 199—200° (BEDSON, *Soc.* 37, 92). — Das neutrale Sulfat kry hexagonalen Tafeln. — Das Kupfersalz ist ein grüner, völlig unlöslicher Niedersch

Nitril $C_8H_8N_2 = C_6H_4(NH_2).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Behandeln eine schen Lösung von p-Nitro-α-Toluylsäurenitril mit Zink und Salzsäure oder mit Salzsäure (CZUMPELIK, *B.* 3, 474). — Schuppenförmige Aggregate. Leicht Wasser. — $C_8H_8N_2.HCl$. Tafeln, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $(C_8H_8N_2.H$

Phenylamidoessigsäure $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* hitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit wässrigem Ammoniak = 0,90) auf 100—110° (STÖCKENIUS, *B.* 11, 2002). Blausaures Bittermandelöl sich mit alkoholischem Ammoniak bei 60—80° zu Phenylamidoessigsäurenitril $(NH_2).CN$. Dieses wird dann beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in NH_3 u amidoessigsäure gespalten (TIEMANN, *B.* 13, 383). — Perlmutterglänzende Blä Schuppen. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Sublimirt bei höherer Temper theilweiser Zersetzung. Schmelzp.: 256° (TIEMANN). Die Verbindungen mit Al Erden sind wenig beständig. Chloracetyl wirkt nicht ein. Mit PCl_5 entst mandelöl. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Kaliumnitrit wird fast Mandelsäure gebildet. Zerfällt bei der Destillation fast glatt in CO_2 und (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1969). — $Mg.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Leich Wasser (TIEMANN, FRIEDLÄNDER). — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen, leicht löslich in heißem F.). — Das Zn-, Pb- und Cu-Salz sind krystallinische Niederschläge. — $Ag.\bar{A}$. aus feinen prismatischen Krystallen bestehend, in Wasser fast unlöslich (T., F.). — C_8 Orthorhombische Prismen. Giebt an Wasser Salzsäure ab (ST.). — $C_8N_9NO_2.HN$ $C_8H_9NO_2.H_2SO_4$. Kleine Blätter und Tafeln. — $C_8H_9NO_2.H_3PO_4$. — $C_8H_9NO_2.C_2H_2$

Amid $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.CH(NH_2).CO.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem rauchender Salzsäure, in der Kälte (TIEMANN, FRIELÄNDER, *B.* 14, 1968). — Wird und Alkalien äußerst leicht in NH_3 und Phenylamidoessigsäure gespalten. — C_8 Derbe Prismen (aus heißem Wasser). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkoh

Nitril $C_8H_8N_2 = C_6H_5.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Mandelsäurenitril $C_6H_5.CH(OH).CN$ mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1967). — Gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes leicht zersetlich.

Phenylmethylamidoessigsäure (Phenylsarkosin) $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH$ CO_2H. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von M

C_6H_5.CH(OH).CN mit (1 Mol) alkoholischer Methylaminlösung bei 60—80° (TIE-[illegible], PIEST, *B.* 14, 1982). Durch kalte, rauchende Salzsäure wird das Nitril in das [illegible]echende Amid übergeführt und dieses 5 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure [illegible]cht, um die freie Säure zu erhalten. — Feine Blättchen (aus heifsem Wasser). Sub-[illegible]t bei 274° ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol [illegible] Aether.

Amid $C_9H_{12}N_2O = C_6H_5.CH(NH.CH_3)CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen des [illegible] mit kalter rauchender Salzsäure (TIEMANN, PIEST). — Feine Nadeln. Schmelzp.: [illegible] — $C_9H_{12}N_2O.HCl$. Nadeln; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Phenylanilidoessigsäure $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim [illegible]en von 10 Thln. Phenylbromessigsäure mit 100—150 Thln. Alkohol und 11—12 Thln. [illegible]n (STÖCKENIUS, *J.* 1878, 779). — Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in [illegible]hol, Aether, Benzol. Schmilzt unter Zersetzung bei 164—168°. — $C_{14}H_{13}NO_2$.HCl. [illegible]en und Krusten. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{14}H_{13}NO_2.HNO_3$. Dünne Nadeln. — [illegible]$_{14}H_{13}NO_2)_2$. Strahlenförmige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylester $C_{16}H_{17}NO_2 = C_2H_5.C_{14}H_{12}NO_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit [illegible]hol und Salzsäure. — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 83—84°.

Phenyltoluidoessigsäuren $C_{15}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CH.(NH.C_7H_7)CO_2H$. 1. Phenyl-[illegible]oluidoessigsäure. *Bildung.* Aus Phenylbromessigsäure und o-Toluidin (STÖCKE-[illegible], *J.* 1878, 781). — Blättchen. Fast unlöslieh in Wasser, leicht löslich in Alkohol [illegible] Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 142—143°. — Der Aethylester ist ölig.

Phenyl-p-Toluidoessigsäure. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylbromessig-[illegible]e mit p-Toluidin und Alkohol (STÖCKENIUS). — Unlöslich in Wasser; nicht ganz [illegible]t löslich in Alkohol.

Aethylester $C_2H_5.C_{15}H_{14}NO_2$. Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 89—90°.

Bromamido-α-Toluylsäuren $C_8H_8BrNO_2 = C_6H_3Br(NH_2).CH_2.CO_2H$. 1. p-Brom-[illegible]amido-α-Toluylsäure. *Bildung.* Aus p-Brom-o-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn [illegible] Salzsäure (BEDSON, *Soc.* 37, 98 und B. 10, 1658). — Flache, prismatische Nadeln. [illegible]milzt unter Zersetzung bei 167°. Löslich in Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Aether. [illegible] Wasser leichter löslich als p-Brom-m-Amido-α-Toluylsäure. — $C_8H_8BrNO_2.HCl + H_2O$. [illegible]

[illegible]. p-Brom-m-Amido-α-Toluylsäure. *Bildung.* Aus p-Brom-m-Nitro-α-Toluyl-[illegible]re mit Zinn und Salzsäure (BEDSON). — Nadeln, ziemlich löslich in heifsem Wasser, [illegible]kohol und Chloroform, schwer in Aether. — $C_8H_8BrNO_2.HCl + H_2O$. Nadeln.

[illegible]. o-Bromamido-α-Toluylsäure. *Bildung.* Aus o-Brom-Nitro-α-Toluylsäure mit [illegible]n und Salzsäure (BEDSON). — Blättchen. Schmelzp.: 186°. Das salzsaure Salz [illegible] in Wasser weniger löslich als die Hydrochloride der beiden p-Bromamidosäuren.

o-Nitro-p-Amido-α-Toluylsäure $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH_2.CO_2H$ (CH_2.[illegible]$CO_2H:NO_2:NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-α-Toluylsäure mit [illegible]rigem Schwefelammonium (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 824). — Lange, breite, roth-[illegible] bis rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 184—186°. Leicht löslich in siedendem Wasser [illegible] Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in CS_2 und Benzol. Leicht löslich in Alkalien [illegible] Säuren. Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure und Salzsäure das Diazo-[illegible]lorid $C_6H_3(NO_2)(CH_2.NO).N_2Cl$ (s. S. 838).

Methylester $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3.C_8H_7N_2O_4$. Schmelzp.: 94° (G., M.).

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_2H_5.C_8H_7N_2O_4$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol [illegible] HCl (GABRIEL, MEYER). — Lange, feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Liefert mit [illegible]petriger Säure Nitrophenylnitrosoessigsäureester $C_6H_4(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5$.

p-Azo-α-Toluylsäure $(C_8H_7NO_2)_2$(?). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitro-α-Toluyl-[illegible]re mit Ammoniumsulfhydrat, neben Amido-α-Toluylsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 210). — Lange, strohfarbene Streifen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 138°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem.

Nitril (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholi-[illegible]sche Lösung von p-Nitrobenzylcyanid (CZUMPELIK, *B.* 3, 475).

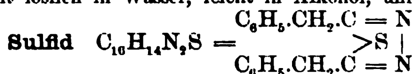
Thio-α-Toluylsäureamid $C_8H_9NS = C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$. *Bildung.* In eine Lösung [illegible] (200 g) Benzylcyanid in (500 g) Alkohol und (45 g) alkoholischem Ammoniak wird [illegible]hrere Tage lang H_2S eingeleitet und das Produkt, wohl verschlossen, einige Wochen stehen gelassen. Bleibt das Gemenge an der Luft stehen, so bildet sich zugleich unter-[illegible]schwefligsaures Phenylacetdiamin (BERNTHSEN, *A.* 184, 292; COLOMBO, SPICA, *B.* 8, 821). Beim Behandeln von α-Toluylsäureamid mit P_2S_5 (BERNTHSEN, *B.* 11, 503). — Rhom-[illegible]bische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 97,5—98°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in H_2S und Benzylcyanid. Ebenso wirkt Kalilauge, während verdünnte Salzsäure Spaltung in NH_3, H_2S und

α-Toluylsäure bewirkt. Beim Kochen mit Ammoniak werden Schwefelammonium und α-Toluylsäureamid gebildet. HgO, $HgCl_2$ oder Bleisalze zerlegen das Thioamid in H_2S und Benzylcyanid. Durch Zink und Salzsäure wird das Thiamid in Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$ übergeführt (COLOMBO, SPICA). Nach BERNTHSEN erhält man beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Thioamids mit Zink und Salzsäure nur H_2S und α-Toluylsäureester. Das Phenyläthylamin entsteht, aber neben der Verbindung $C_{24}H_{27}NS_2$ (s. unten), bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische, durch Essigsäure stets neutral gehaltene, Lösung des Thioamids (B.). Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung des Thioamids entsteht der Körper $C_{16}H_{14}N_2S$ (s. unten). Beim Erhitzen des Thioamids mit salzsaurem Anilin wird Phenylacetphenylamidin $C_6H_5.CH_2.C(NH_2).NC_6H_5$ gebildet.

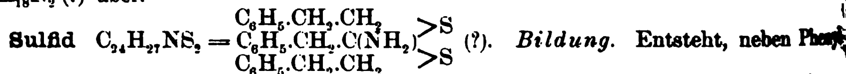
Thio-α-Toluylsäureimidäther (BERNTHSEN, *A.* 192, 56; 197, 341).

Methyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5.CH_2.C(NH).SCH_3$. Jodmethyl verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Thio-α-Toluylsäureamid zu dem jodwasserstoffsauren Salze $C_9H_{11}NS.HJ$. Dasselbe schmilzt bei 138—139°. Der freie Thioäther ist sehr unbeständig und zerfällt, schon im Exsiccator, in Benzylcyanid und Methylmercaptan. $C_6H_5.CH_2C(NH).SCH_3 = C_6H_5.CH_2.CN + CH_3.SH$.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5.CH_2.C(NH).SC_2H_5$. Der freie Aether, aus dem Salze durch Natron abgeschieden, ist ölig und zerfällt sehr leicht in Mercaptan und Benzylcyanid. Seine alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge. — $C_{10}H_{13}NS.HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Benzylcyanid und Mercaptan. — Prismen. Schmelzp.: 118—121°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, rhombische Blättchen. Schmilzt unter 130°. — $C_{10}H_{13}NS.HBr$. *Bildung.* Aus Thio-α-Toluylsäureamid und Bromäthyl bei 100°. — Grofse, dicke Prismen. — $C_{10}H_{13}NS.HJ$. *Bildung.* Aus C_8H_9NS und C_2H_5J. — Braungelbe Prismen. Schmelzp.: 115—116°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether.



Sulfid $C_{16}H_{14}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C = N \\ >S \\ C_6H_5.CH_2.C = N \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine heifse alkoholische Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid (BERNTHSEN, *A.* 184, 310). — Kleine Krystalle (aus Aether). Sehr leicht löslich in Aether und in CS_2, leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Schmelzp.: 41—42°. Sehr beständig gegen Säuren. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in eine Base $C_{16}H_{18}N_2$ (?) über.



Sulfid $C_{24}H_{27}NS_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2.C(NH_2) \\ C_6H_5.CH_2.CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} >S \\ \\ >S \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Phenyläthylamin, beim Behandeln einer alkoholischen, durch Essigsäure stets neutral gehaltenen Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid mit Natriumamalgam (BERNTHSEN, *A.* 184, 301). — Rhombische Tafeln (aus einem Gemenge von Alkohol und Chloroform). Schmelzp.: 107,5—108°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Aether, sehr leicht in CS_2 und Chloroform. Beim Erwärmen mit Kalilauge werden NH_3 und H_2S abgeschieden.

Phenylacetursäure $C_{10}H_{11}NO_3 = (C_6H_5.CH_2.CO).NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* α-Toluylsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Phenylacetursäure über (E. u. H. SALKOWSKI, *B.* 12, 655). — Dünne Blätter oder derbe rechtwinkelige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 143°. Schwer löslich in kaltem Wasser, aber doch leichter als Hippursäure. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in reinem Aether. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Glycin und α-Toluylsäure. — $Cu.\bar{A}_2$. Blauer, krystallinischer, ziemlich schwer löslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$.

3. Säuren $C_9H_{10}O_2$.

1. **Mesitylensäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H(CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1:3:5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Mesitylen s-$C_6H_3(CH_3)_3$ mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) (FITTIG, *A.* 141, 144). (Die gebildete Säure wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und zur Entfernung beigemengter Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure gekocht). Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° und auch beim Erhitzen eines Gemenges von Natriumäthylat und Natriumacetat mit Zinkstaub (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 202, 310). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (CALDERON, *J.* 1880, 371). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. Schmelzp.: 166°. Geht durch Oxydation in Uvitinsäure $C_9H_8O_4$ und Trimesinsäure $C_9H_6O_6$ über. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$.

Salze: FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 45. — $Na.\bar{A}$ (bei 130°) (F.). — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$

$^1/_2H_2O$. Krystallkrusten. Löst sich in heifsem Wasser nicht leichter als in kaltem. $\bar{A}_2$. Grofse Prismen (F.). —' Zn.$\bar{A}_2$ (bei 130°). — Mn.$\bar{A}_2$. — Ni.$\bar{A}_2$ (bei 130°). — leln, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

lester $C_2H_5.C_9H_9O_2$. Flüssig. Siedep.: 241°. Erstarrt unter 0° krystallinisch. $C_9H_9O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 133°. Sehr schwer löslich in kaltem ır leicht in Alkohol und Aether (F., B.).

nesitylensäure $C_9H_9ClO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.CO_2H\,(CO_2H:CH_3:Cl:CH_3 = 1:3:4:5)$. Bei der Oxydation von Chlormesitylen $C_6H_2Cl(CH_3)_3$ mit verdünnter Salpetersäure OOGEWERFF, *A.* 150, 325). — Monokline Prismen (aus Alkohol); wird aus der ösung der Salze pulverig gefällt. Bräunt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. ich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. Verflüchtigt sich schwer mit pfen. Sublimirt nicht unzersetzt. — Ca.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. ›mlich schwer löslich in kaltem Wasser.

nesitylensäuren $C_9H_9BrO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. 1. o-Brommesitylen- H : Br : CH_3 : CH_3 = 1:2:3:5). *Bildung.* Entsteht, neben wenig p-Säure, bei 36 Stehen von Mesitylensäure mit Brom; wird auch aus o-Nitromesitylensäure er- :h Austausch der NO_2-Gruppe gegen Brom (SCHMITZ, *A.* 193, 172). Um o- ımesitylensäure zu trennen, bindet man das Gemenge an Baryt, dann krystal- hst das p-Salz aus. — Rhombische Prismen (aus Alkohol); lange, feine Nadeln r). Schmelzp.: 146—147°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in ısser und in Alkohol. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Sehr feine, kleine Nadeln, in Wasser ı. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Monokline Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser.

ımmesitylensäure (CO_2H:Br:CH_3:CH_3 = 1:4:3:5).. *Bildung.* Bei der von Brommesitylen mit Chromsäuregemisch oder mit verdünnter Salpetersäure TORER, *A.* 147, 8); entsteht in kleiner Menge beim Bromiren von Mesitylen- aus p-Nitromesitylensäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (SCHMITZ). ıe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 214—215° (SCH.). Fast unlöslich in kaltem hr schwer löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. — K.$\bar{A}$ (F., ST.). — rfeine, lange Nadeln, in Wasser leicht löslich. — Ba.$\bar{A}_2$. Feine Nadeln, schwer ıltem Wasser, leichter in heifsem.

nesitylensäuren $C_9H_9NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. 1. o-Nitromesi- e. *Bildung.* Entsteht, neben wenig p-Säure, beim Eintragen von Mesitylen- .uchende Salpetersäure (SCHMITZ, *A.* 193, 162). Man bindet die Säuren an erhält zunächst Tafeln des Baryumsalzes der p-Säure. — Krystalle (aus er Aether); lange, feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 210—212°. ich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. — Das Calciumsalz ist in ›dem Verhältnisse löslich. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in ıer, in jedem Verhältniss in heifsem.

lester $C_2H_5.C_9H_8(NO_2)O_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Leicht .lkohol.

romesitylensäure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von ure. Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Mesitylensäure, ıen von Mesitylen mit verd. Salpetersäure. Sie bleibt, nach dem Destilliren duktes mit Wasserdämpfen, als nicht flüchtige Säure zurück (FITTIG, *A.* 141, ;, BRÜCKNER, *A.* 147, 48; SCHMITZ, *A.* 193, 168). — Monokline Krystalle ›l). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem, leicht in :ohol. Die aus Wasser oder schwachem Alkohol krystallisirte Säure schmilzt '6° (SCHMITZ), bei 179° (JACOBSEN, *B.* 11, 2054). Die aus starkem (oder Alkohol krystallisirte schmilzt bei 214—220° (SCHMITZ), bei 223° (JACOBSEN). t man die hoch schmelzende Säure aus Wasser um, so schmilzt sie wieder '.). — Mg.$\bar{A}_2$ + $11H_2O$ (F., B.). — Ca.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$ (SCH.). Lange, nadelförmige ehr schwer löslich in heifsem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$ (SCH.). Monokline Tafeln. ch in kaltem Wasser. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ und mit $6H_2O$ (F.). — Ag.$\bar{A}$

lester $C_2H_5.C_9H_8(NO_2)O_2$. Feine Nadeln oder kurze Prismen. Schmelzp.: t löslich in Alkohol (FITTIG, BRÜCKNER).

›mesitylensäuren $C_9H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. 1. o-Amido- ısäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitromesitylensäure mit Zinn iure (SCHMITZ, *A.* 193, 171). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: SCH.); 190° (JACOBSEN, *B.* 11, 2055). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 Xylidin (SCH.). Mit salpetriger Säure entsteht o-Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$. ıidomesitylensäure. *Bildung.* Aus p-Nitromesitylensäure mit Zinn und FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 50). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:

235°. Wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Zerfällt beim Glühe Kalk in CO_2 und (v-)m-Xylidin (SCHMITZ). Wird von salpetriger Säure in p-Oxyme säure übergeführt (JACOBSEN, *B.* 12, 608). — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Lange Nadeln.

Mesitylensulfonsäuren $C_9H_{10}SO_5 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_3H)(CO_2H)$. *Bildung.* Behandeln von Mesitylensäure mit Schwefelsäureanhydrid entstehen zwei Sulfon die man durch Darstellung der Calciumsalze trennt. Das Salz der α-Säure ist in W weniger löslich (REMSEN, BROUN, *Am.* 3, 218).

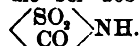
1. α-Säure. Liefert beim Schmelzen mit Kali o-Oxymesitylensäure. Das Kali giebt mit PCl_5 ein Chlorid, welches sich mit NH_3 zu Mesitylensulfaminsä $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO_2H$ umsetzt. Behandelt man diese nacheinander mit PC NH_3, so resultirte in Amid $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO.NH_2$ (?), das in Nadeln kryst bei 287—288° schmilzt, sich sehr schwer in kochendem Wasser löst und von conc. säure nicht zerlegt wird. — $Ca.C_9H_8SO_5 + 4H_2O$.

2. β-Säure $Ca.C_9H_8SO_5 + 4H_2O$.

Mesitylensulfaminsäuren $C_9H_{11}NSO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO_2H$.

1. o-Mesitylensulfaminsäure $(CO_2H:CH_3:CH_3:SO_2 = 1:3:5:6)$. *Bildung.* Kochen von Mesitylensulfamid $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$ mit Chromsäuregemisch (R REMSEN, *B.* 10, 1040; JACOBSEN, *A.* 206, 167). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schm 263° (cor.) (JACOBSEN). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° bei gelindem Schmelzen mit Aetzkali unter Abscheidung von Mesitylensäure. Schmelzen mit Aetznatron entsteht ebenfalls Mesitylensäure, daneben aber m-Xylolsul (Schmelzp.: 137°) (J.). Wird von $KMnO_4$ in Uvitinsulfaminsäure $C_6H_2(CH_3)(SO_2.NH_2)(C$ übergeführt.

Nach HALL u. REMSEN (*Am.* 2, 131) existirt die freie Säure nicht, sondern be die bei 263° schmelzenden Krystalle aus dem Anhydride $C_9H_9NSO_3 = (CH_3)_2$



$Ca(C_9H_{10}NSO_4)_2 + 6H_2O$. Lange, flache Tafeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in A (H., R., *Am.* 2, 134). Hält $5H_2O$ (J.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. lösen bei 0° 3,27 und bei 20—22° 14 Thle. des krystallisirten Salzes (J.). — $Cu.\bar{A}_2$ + Hellblaue Nadeln (H., R.). Hält $3H_2O$ (J.). — $Ag.C_9H_8NSO_3$. *Darstellung.* Durch des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ (H., R., *Am.* 2, 135).

2. p-Mesitylensulfaminsäure $(CO_2H:CH_3:SO_2:CH_3 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Er neben der o-Säure, bei der Oxydation von (100 g) Mesitylensulfamid (gelöst in 50 g 2 l H_2O) mit Chamäleonlösung (200 g $KMnO_4$, 3 l Wasser) (JACOBSEN). Dur näherndes Neutralisiren mit HCl wird aus der Lösung zunächst das unoxydirte A fällt und dann durch mehr HCl die Sulfaminsäuren, welche man durch Darstellun Calciumsalze trennt; das Salz der p-Säure krystallisirt zuerst aus. — Lange, feine Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 276° (cor.). Sehr schwer löslich in Wasser, in heißem aber sehr viel leichter als die o-Säure. Sehr leicht löslich in und Aether. Durch Erhitzen mit conc. HCl auf 200° wird Mesitylensäure abge Geht bei gelindem Schmelzen mit Aetzkali oder Natron in p-Oxymesitylensäure ü $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Prismen; mäßig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ + Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 2,05 Thle. krystallisirtes Salz. — $Cu.\bar{A}_2$ Sehr kleine, ultramarinblaue, monokline Prismen.

2. **Xylylsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ $(CO_2H:CH_3:CH_3 = 1:2:4)$. *Bildung.* Entsteht p-Xylylsäure, bei der Oxydation von Pseudocumol $a\text{-}C_6H_3(CH_3)_3$ mit verdünnter S säure. Die gebildeten Säuren werden mit Wasserdämpfen überdestillirt und, na Behandeln mit Zinn und Salzsäure, an Kalk gebunden Erst krystallisirt das S p-Xylylsäure, dann jenes der Xylylsäure (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 269). säure entsteht auch beim Behandeln von Brom-m-Xylol mit CO_2 und Natrium (K *A.* 137, 186). — *Darstellung.* Man leitet $COCl_2$ in mit überschüssigem Aluminiu versetztes m-Xylol, erwärmt von Zeit zu Zeit auf 100° und zerlegt das gebildete $C_6H_3(CH_3)_2.COCl$ mit Wasser (ADOR, MEIER, *B.* 12, 1968). — Feine Nadeln (aus Wasser), monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Sublimirt un Siedep.: 267° bei 727 mm (A., M.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer lö kochendem, leicht in heißem Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in C m-Xylol. Geht bei der Oxydation durch (verdünntes) Chromsäuregemisch in Xylid $C_9H_8O_4$ über. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen, leicht löslich in Wasser. — B $8H_2O$ (?). Strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$ (A., M.

Chlorid $C_9H_9O.Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 25,5—25,6°. Siedep.: 234—236° (MEIER, *B.* 12, 1970).

Wasser.

:oxylylsäure $C_9H_9NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation 'opseudocumol mit Chromsäuregemisch (SCHAPER, *Z.* 1867, 13). — Feine Nadeln. ›.: 195°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, leicht ɩol. — Ist als ein Derivat der Xylylsäure aufzufassen (?). — Ca.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. In ·icht lösliche Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + $9H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich.

hylester $C_2H_5.C_9H_8(NO_2)O_2$. Lange, feine Nadeln. Schmilzt bei Blutwärme.

Xylylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ ($CH_3 : CO_2H : CH_3 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Beim :n von (v-)m-xylolsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (JACOBSEN, *B.* 11, Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97—99°. Zerfällt beim Glühen mit CO_2 und m-Xylol.

: Säure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ entsteht auch beim Kochen des Ketons $(CH_3)_2.C_6H_3.(CH_3)_2$ mit Kalilauge (ADOR, RILLIET, *B.* 11, 399). — Sie liefert bei der Oxydation en $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$ und $C_6H_3(CO_2H)_3$.

Aethylbenzoësäure $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aceto-ırbonsäure $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ oder von Phtalylessigsäure $C_6H_4(CO)_2.CH.CO_2H$ wasserstoffsäure und Phosphor auf 180° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2206). — ınd Schüppchen. Schmelzp.: 62°. — Ag.$\bar{A}$. Lange, feine Nadeln.

ethylbenzoësäure $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Diäthyl-,$H_4(C_2H_5)_2$ mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 290). Aus p-Brom-zol mit Kohlensäure und Natrium (KEKULÉ, THORPE, *B.* 2, 421). — Blättchen. ɔ.: 110—111°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht ıol und Aether. Geht bei der Oxydation durch Chromsäure oder Salpetersäure ıhtalsäure über. — Ca.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Nadeln, leicht löslich in siedendem Wasser. — $2H_2O$. Blättchen. Löslich in etwa 45 Thln. kalten Wassers (K., T.). — Cu.$\bar{A}_2$ (bei 130°). ·r Niederschlag, ganz unlöslich in Wasser. — Ag.$\bar{A}$.

Xylylsäure $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Tolylchlorid [.CH_2Cl (aus käuflichem Xylol) mit Alkohol und Cyankalium entsteht α-Xylyl-il (VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 42°. Leicht löslich er. Ist wahrscheinlich ein m-Derivat. — Ca.$\bar{A}$ + $4H_2O$. Leicht in Wasser lös-leln.

ydrozimmtsäure (Homotoluylsäure, Benzylessigsäure, Phenylpro-

(Siedep.: 127°) und $^1/_8$ Thle. rothem Phosphor und destillirt die gebildete Säure. Die 280° siedenden Antheile werden besonders aufgefangen (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1

Verhalten und Salze der Hydrozimmtsäure: ERLENMEYER, *A.* 137, 327. — M klin e (?) Krystalle (aus Alkohol); lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 47°; Sied 280° (cor.) bei 754 mm. Löslich in 168 Thln. Wasser von 20°, viel löslicher in heiß un d noch leichter in Alkohol. Löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2. Verflüchtigt sich le mit Wasserdämpfen. Liefert beim Schmelzen mit Natron CO_2, Benzol und et Diphenyl $(C_6H_5)_2$ (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). Wird von Chromsäuregem zu Benzoësäure oxydirt. Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Hippur über (H. und E. SALKOWSKI, *B.* 12, 654). — K.Ā (über H_2SO_4 getrocknet). — Ca.Ā 2 H_2O. Nadeln oder Tafeln. Hält $1^1/_2 H_2O$ (FITTIG, KIESOW). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Bei ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (STÖCKLY, *J. pr.* 24, 20). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln; schmilzt in kochendem Wasser harzartig. — Cu (bei 130°). Blaugrünes Pulver, in Wasser sehr schwer löslich. — Ag.Ā. In Wasser beinah unlösliches Pulver (POPOW).

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.C_9H_9O_2$. Flüssig. Siedep.: 238—239° (cor.). Spec. Gew. = 1,0455 bei 0°, = 1,0180 bei 49° (E.).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5.C_9H_9O_2$. Siedep.: 247—249° (cor.). Spec. Gew. = 1,0343 bei 0°, = 0,9925 bei 49° (E.). Siedep.: 244,7—245° bei 738,2 mm (BRÜHL, *A.* 200, 192).

Isoamylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_5H_{11}.C_9H_9O_2$. Siedep.: 291—293° (cor.) bei 753,7 mm Spec. Gew. = 0,9807 bei 0°, = 0,9520 bei 49° (E.).

Benzylester $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5.CH_2).C_9H_9O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von essigsaurem Benzylester mit Natrium (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 300). 2CH $CO_2(CH_2.C_6H_5) + Na = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.C_7H_7 + CH_3.CO_2Na + H$. — Flüssig. Siedep. 290—300°; spec. Gew. = 1,074 bei 21° (gegen Wasser von 17,5°). Wird von Alkalien sehr schwer verseift. Zerfällt beim Erhitzen mit Natrium in Toluol und Zimmtsäure $C_9H_9O_2.C_7H_7 = C_7H_8 + C_9H_8O_2$.

Nitril $C_9H_9N = C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oele der Brunnenkresse (Nasturtium officinale) (HOFMANN, *B.* 7, 520). — Flüssig. Siedep.: 253,5° (u cor.). Spec. Gew. = 1,0014 bei 18°.

Chlorhydrozimmtsäure (Phenyl-β-Chlorpropionsäure) $C_9H_9ClO_2$ = C CHCl.CH_2.CO_2H (ERLENMEYER, *B.* 12, 1610). *Bildung.* Beim Vermischen einer co wässrigen Lösung von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Salzsäure (GLASER, *A.* 1 95). Bei zweijährigem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten, essigsauren Lösung Zimmtsäure (ERLENMEYER, *B.* 14, 1867). — Blättchen. Schmelzp.: 126°. Spaltet sich Erhitzen in HCl und Zimmtsäure (G.). Wird von Soda, schon in der Kälte, in HCl und Styrol zerlegt (E.).

Dichlorhydrozimmtsäure (Phenyldichlorpropionsäure) $C_9H_8Cl_2O_2$ = CHCl.CHCl.CO_2H. *Bildung.* Aus Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.C_2H_2Cl(OH).CO_2$ rauchender Salzsäure (GLASER, *A.* 147, 91). Beim Einleiten von Chlor in eine L von Zimmtsäure in CS_2 (ERLENMEYER, *B.* 14, 1867). — Blättchen. Schmilzt schwacher Brauung bei 162—164° (E.). Wird von heißem Wasser langsamer zerse Phenyldibrompropionsäure, aber mit Soda tritt, fast quantitativ, Spaltung in CO_2 und Chlorstyrol $C_6H_5.C_2H_2Cl$ ein. Unlöslich in Wasser.

Bromhydrozimmtsäuren $C_9H_9BrO_2$. 1. α-Phenylbrompropionsäure CHBr.CH_2.CO_2H. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Phenylmilchsäure mit rauch Bromwasserstoffsäure (GLASER, *A.* 147, 96). Bei mehrtägigem Stehen von Zimm mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 132) oder bei k Erwärmen von Zimmtsäure mit Eisessig, der vorher mit Bromwasserstoffgas gesätti (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 11, 1221). — Blättchen oder monokline Krystalle (aus C (BODEWIG, *B.* 12, 538). Schmelzp.: 137° (F., B.); zerfällt bei wenig höherer Temp in HBr und Zimmtsäure. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, s in kaltem Schwefelkohlenstoff (Unterschied von Zimmtsäure). Zerfällt beim Koche (10 Thln.) Wasser in HBr, Zimmtsäure und Phenylmilchsäure, neben wenig CO_2 und C_8H_8. Kalte Sodalösung bewirkt wesentlich Spaltung in CO_2, HBr und Styrol; da werden nur wenig Zimmtsäure und Phenylmilchsäure gebildet (F., B.).

2. p-Bromhydrozimmtsäure $C_6H_4Br.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwi von Brom auf trockne Hydrozimmtsäure, in der Kälte. Lässt man Bromdampf be auf Hydrozimmtsäure einwirken, so entsteht nur Zimmtsäure (GLASER, *A.* 143, — *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Hydrozimmtsäure in 60 Thln. heißem Wasse mit der Lösung von 1,5 Thln. Brom in 50 Thln. Wasser vermischt und die ausgeschi Säure aus Alkohol (von 50%) umkrystallisirt (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1683

die Säure durch Umkrystallisiren aus CS_2 (GÖRING, *J.* 1877, 858). — Platte, eln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136°; Siedep.: 250° bei 30 mm. ig löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und CS_2. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). ten. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° das Salz unter Abscheidung von AgBr. (G.).

mhydrozimmtsäuren $C_9H_8Br_2O_2$. 1. Phenyldibrompropionsäure iurebromid) $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Zimmtsäure verbindet sich licher Temperatur mit (2 At.) Brom (A. SCHMITT, *A.* 127, 320). Beim Erwär- 'henylbrommilchsäure $C_9H_9BrO_3$ mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GLASER, — *Darstellung.* Man giebt zu, in CS_2 gelöster, Zimmtsäure die theoretische Menge 'alls gelöst in CS_2 (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 140). — Blättchen oder monokline Kry- EWIG). Schmelzp.: 195° (G.). Zersetzt sich nahe beim Schmelzpunkte. Leicht .ether, sehr schwer in CS_2. Geht durch Natriumamalgam in Hydrozimmtsäure 'ällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Zimmtsäure, Phenylbrommilchsäure ustyrol C_8H_7Br. Sodalösung bewirkt, in der Kälte, langsam die gleiche Spal- wird durch überschüssige Soda verzögert (FITTIG, KAST, *A.* 206, 33). — $Na.\bar{A}$. h in Wasser, Alkohol und Aether (SCHMITT; vrgl. FITTIG, BINDER, *A.* 195, 143). m Vacuum über H_2SO_4 getrocknet). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr kohol und Aether. Zersetzt sich beim Erwärmen (Sch.).

rlester $CH_3.C_9H_7Br_2O_2$. Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 117° , KINNICUTT, *B.* 11, 1220; 12, 538).

lester $C_2H_5.C_9H_7Br_2O_2$. Grofse monokline Krystalle (aus Aether und $CHCl_3$). 69°. Kocht man seine Lösung in Toluol mit Silberbenzoat, so entsteht der $(C_7H_5O_2)_2O_2.C_2H_5$ (ANSCHÜTZ, KINNICUTT).

alpropylester $C_3H_7.C_9H_7Br_2O_2$. Schmelzp.: 23° (A., K., *B.* 12, 538).

$C_9H_7Br_2O_2.C_9H_9Br_2$ s. Styracintetrabromid.

omhydrozimmtsäure $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwir- (2 Mol.) Brom auf Hydrozimmtsäure (GLASER, *A.* 143, 343). — Schmierige sse. Sehr löslich in Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali oder Kochen : zerlegt unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung von α-Toluyl- 'd $C_6H_5.CH_2.CHO$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 308).

yltribrompropionsäuren $C_9H_7Br_3O_2 = C_6H_5.CHBr.CBr_2.CO_2H$ und $C_6H_5.CBr_2$. H. *Bildung.* Aus den beiden isomeren Bromzimmtsäuren $C_9H_7BrO_2$ ent- ch Addition von Brom, zwei isomere Phenyltribrompropionsäuren (GLASER, *A.*

ire. *Bildung.* Aus α-Bromzimmtsäure. — Kleine flache Nadeln (aus wäss- hol). Schmelzp.: 132°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

ire. *Bildung.* Aus β-Bromzimmtsäure. — Fällt aus der alkoholischen Lösung, zusatz, ölig nieder. Erstarrt beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum und ann bei 45—48°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

ylchlorbrompropionsäure $C_9H_8ClBrO_2 = C_6H_5.C_2H_2BrCl.CO_2H$. *Bildung.* ylchlormilchsäure $C_9H_9ClO_3$ und rauchender Bromwasserstoffsäure oder aus nmilchsäure $C_9H_9BrO_3$ und rauchender Salzsäure (GLASER, *A.* 147, 92). — e Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 179—180°. Sublimirt leicht bei 160°.

yljodpropionsäure $C_9H_9JO_2 = C_6H_5.CHJ.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Ver- r conc. wässrigen Lösung von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Jodwasser- GLASER, *A.* 147, 97). Aus Zimmtsäure und bei 0° gesättigter Jodwasserstoff- der Kälte (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 133). — Kleine Krystalle (aus CS_2). nter Zersetzung bei 119—120°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser fast ganz Zimmtsäure, während Sodalösung eine ebenfalls nahezu vollständige Zerlegung J und Styrol bewirkt (F., B.).

hydrozimmtsäuren $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. 1. o-Nitrohydro- ire. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroamidohydrozimmtsäure mit salpe- (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1680). — *Darstellung.* Man löst völlig trockne troamidohydrozimmtsäure in absolutem Alkohol, setzt, unter guter Kühlung, Aethyl- und fällt mit Aether. Der Niederschlag (Diazonitrohydrozimmtsäurechlorid (?) wird ltem Wasser gelöst, mit viel absolutem Alkohol vermischt und langsam zum Kochen Kleine, gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 113°. Geht beim Behandeln und Salzsäure in Carbostyril über. — $Ag.C_9H_8NO_4$. Mikroskopische Plättchen; ochendem Wasser.

rlester $C_2H_5.C_9H_8NO_4$. Oelig.

trohydrozimmtsäure. *Bildung.* Entsteht, neben der o-Säure, beim Eintragen zimmtsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GLASER, BUCHANAN, Z. 1869,

193). Durch wiederholtes Auskochen mit wenig Wasser und Umkrystallisiren des lösten aus siedendem Wasser befreit man die p-Säure von der beigemengten o- (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 132). — Kleine, flache Nadeln (aus siedendem W Schmelzp.: 163—164° (B., K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer lösl kochendem, leicht in kochendem Alkohol, sehr schwer in CS_2. Wird vom Chrom gemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — Ba 2H_2O. Sehr kleine, feine Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_8(NO_2)O_2$. Kleine, flache, rhombische (HAUSHOFER, *J.* 708) Krystalle. Schmelzp.: 33—34°.

Dinitrohydrozimmtsäure $C_9H_8N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$. *Darstellung* trägt allmählich 6 g Hydrozimmtsäure in 60 g kalte, rauchende Salpetersäure ein, giebt dann abzukühlen, 40 g Vitriolöl hinzu und fällt endlich mit Wasser (GABRIEL, ZIMMERMA 13, 1680). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126,5° (G. Z., *B.* 12, 600). lich in kochendem Wasser, in Aether, Alkohol weniger gut in warmen Benzo $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_7(NO_2)_2O_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 32°.

Bromnitrohydrozimmtsäuren $C_9H_8BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. 1. p-I o-Nitrohydrozimmtsäure ($C_2H_4 : NO_2 : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Aus o-Ni Amidohydrozimmtsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom; entsteht, neben grösseren Menge der m-Nitrosäure, durch Nitriren von p-Bromhydrozimmtsäure (GA ZIMMERMANN, *B.* 13, 1682). — Gelbliche, flache Krystalle (aus verdünntem Al Schmelzp.: 141—142,5°. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure p- hydrocarbostyril.

2. p-Brom-m-Nitrohydrozimmtsäure ($C_2H_4 : NO_2 : Br = 1:3:4$). *Darst* 1 Thl. Hydrozimmtsäure wird, unter Kühlung, in 8 Thle. rauchende Salpetersäure eing die Lösung auf Eis gegossen, die ausgefällten Säuren in NH_3 gelöst und kochendheiß mi gefällt. Beim Erkalten krystallisirt das Baryumsalz der o-Nitrosäure. Die Säure i Mutterlaugen dieses Salzes wird an Kalk gebunden (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 16 Schmelzp.: 90—95°. Giebt bei der Reduktion (mit Sn und HCl) p-Bromamid zimmtsäure. — Das Calciumsalz bildet lange, schwer in Wasser lösliche Nadeln.

o-Nitrophenyldibrompropionsäure $C_9H_7Br_2NO_4 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr$ *Bildung.* Aus o-Nitrozimmtsäure und Brom. Im Sonnenlicht erfolgt die Vere nicht (BAYER, *B.* 13, 2257). — Kurze Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zer und Bildung einer Spur Indigo bei 180°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wass wenig in kaltem. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge in HBr und o propiolsäure und dann in Isatin. Beim Erhitzen mit Soda oder $BaCO_3$ gleichzeitig etwas Indigblau. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge wir gebildet.

Methylester $CH_3.C_9H_6Br_2NO_4$. Schmelzp.: 98—99°.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_6Br_2NO_4$. Schmelzp.: 110—111°.

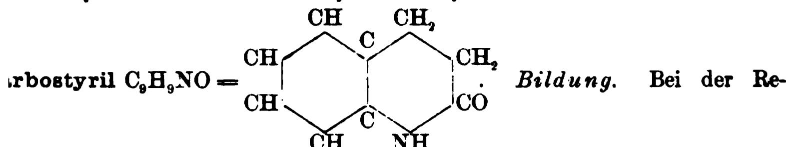
Amidohydrozimmtsäuren $C_9H_{11}NO_2$. 1. α-Amidophenylpropionsäur $CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenyl-α-Brompropionsäure $C_6H_5.CH_2.CHI$ und conc. wässrigem Ammoniak bei 0° (POSEN, *A.* 195, 144). — Große m (CALDERON, *J.* 1880, 372) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Ziemlich indifferent. Verbindet sich nicht mit Basen. — Beim Kochen mit Salzs fällt Amidophenylpropion in Zimmtsäure und Ammoniak. — Die Salzsäureverb $C_9H_{11}NO_2.HCl$ erhält man durch Lösen der Säure in Salzsäure (gleiche Volume der Salzsäure und Wasser) und Fällen der Lösung mit dem 2—3 fachen Volumen rauchender Salzsäure. Die Verbindung bildet stark glänzende, in Wasser leicht Prismen (POSEN, *A.* 200, 97).

Phenyllaktimid $C_9H_9NO = C_6H_5.CH_2.CH\langle{NH \atop CO}\rangle$ (?). *Bildung.* Beim E von Amidophenylpropionsäure in ein Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und und Erwärmen auf 60—70°. $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9NO + H_2O$ (POSEN, *A.* 200, Kleine Krystalle. Schmelzp.: 146—147°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem. Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert. Le lich in Alkohol, Aether und CS_2.

2. Phenylamidopropionsäure $C_9H_{11}NO_2$. *Vorkommen.* Findet sich in Menge, neben viel Asparagin, in den etiolirten Keimlingen von Lupinus luteus (S BARBIERI, *B.* 14, 1785). — *Bildung.* Bei der Zersetzung von Albumin durch und von Albuminaten mit salzsaurem Zinnchlorür (?) (SCHULZE, BARBIER). — Kry

ten, warmen, wässrigen Lösungen wasserfrei in Blättern, aus verdünnteren asser in sehr feinen Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, ifsem, wenig in Weingeist. Liefert mit Chromsäuregemisch Benzoësäure. etwa 250° dabei in Wasser, CO_2, eine Base $C_8H_9.NH_2$ u. a. zerfallend. — . Blassblaue Schuppen, unlöslich in Wasser. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Prismen.

ohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zuas Anhydrid dieser Säure — Hydrocarbostyril — ist bekannt.

rbostyril C_9H_9NO =  *Bildung.* Bei der Re-

o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GLASER, BUCHANAN, *Z.* · Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Destillirt unzersetzt. In Wasser , leicht löslich in Alkohol, Aether und conc. warmer Salzsäure. Sehr beert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 140°, Dichlorchinolin $C_9H_5Cl_2N$.

ydrocarbostyril $C_9H_8BrNO = C_6H_3Br\langle{NH \atop C_2H_4}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Bep-Brom-o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, ZIMMER-1683). — Lange, flache Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 178°. in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

lohydrozimmtsäure. **p-Brom-m-Amidohydrozimmtsäure** $C_9H_{10}BrNO_2$ $H_2).C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Brom-m-Nitrohydroit Sn und HCl (GABRIEL, ZIMMERMANN). — Lange Prismen (aus Wasser). 7—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_9H_{10}BrNO_2.HCl$. Nadeln. — $Ba(C_9H_9BrNO_2)_2$.

ohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_4.C_2H_4CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von immtsäure mit Zinn und Salzsäure (GLASER, BUCHANAN, *Z.* 1869, 195). : 131°. Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig, die Vert Säuren krystallisiren gut. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure immtsäure $C_9H_{10}O_3$ über. Beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom omhydrozimmtsäure. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Vierseitige Prismen, leicht löslich in kohol. — $(C_9H_{11}NO_2)_2.H_2SO_4$.

idohydrozimmtsäure $C_9H_{10}N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).C_2H_4.CO_2H(C_2H_4$: 1:2:4). *Bildung.* Beim Kochen von Dinitrohydrozimmtsäure mit wässrigem onium (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 12, 601). — Chromrothe, breite Platten deln (aus Wasser). Schmelzp.: 137—139°. Ziemlich leicht löslich in warmem er und Eisessig, unlöslich in CS_2. Giebt mit salpetriger Säure o-Nitrohydro-

hydrozimmtsäure. Es sind nur o-Derivate des Anhydrids dieser Säure

ydrocarbostyril $C_9H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_3\langle{C_2H_4.CO \atop NH}\rangle$. *Bildung.* Beim Be-Dinitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, – Lange Nadeln oder kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 211°. Leicht lösıdem Wasser, warmem Alkohol, weniger in Aether, unlöslich in CS_2. Bleibt mit Alkalien unverändert. — $C_9H_{10}N_2O.HCl$. Feine Nadeln.

idohydrocarbostyril $C_9H_9BrN_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung drocarbostyril in Eisessig mit Brom (GABRIEL, ZIMMERMANN). — Schwefel-Nadeln. Schmelzp.: 218—219°. Ziemlich löslich in Eisessig oder Alkohol.

amidohydrocarbostyril $C_9H_8Br_2N_2O$. *Bildung.* Wie die Monobrom-G., Z.). — Lange, platte Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 179°. it löslich in heifsem Eisessig, Alkohol und CS_2, leicht in $CHCl_3$.

mmtsulfonsäuren $C_9H_{10}SO_5$. 1. m-Hydrozimmtsulfonsäure SO_3H. O_2H. *Bildung.* Entsteht aus der gebromten Säure durch Behandeln mit am (GÖRING, *J.* 1877, 860). — Das Natriumsalz geht beim Schmelzen mit -Oxybenzoësäure über. — $Ba(C_9H_9SO_5)_2 + 5H_2O$. Kleine, tafelförmige, trikline

n-Hydrozimmtsulfonsäure $(SO_3H).C_6H_3Br.C_2H_4.CO_2H + 2^1/_2H_2O$. *Bil-igt* (1 Thl.) p-Bromhydrozimmtsäure in (3 Thle.) höchstens 60° warme, rauchende ein, lässt 12 Stunden stehen und verdünnt dann mit Wasser (GÖRING). —

Rhombische Tafeln. Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$. — $Na.C_9H_8BrSO_5 + 3H_2O$. — $Ca.C_9H_7BrSO_5 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln; — $Ca(C_9H_8BrSO_5)_2 + 8H_2O$. Monokline Tafeln. — Das neutrale Baryumsalz bildet mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_8BrSO_5)_2 + 8H_2O$. Trikline Krystalle. — $Ag_2.C_9H_7BrSO_5$.

2. Phenylpropionsulfonsäure $C_6H_5.C_2H_3(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Zimmtsäure mit einer Lösung von Kaliumsulfit entsteht phenylpropionsulfonsaures Kalium. $C_9H_8O_2 + K_2SO_3 = C_9H_8K_2SO_5$ (VALET, *A.* 154, 63). — Die freie Säure bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder conc. Salzsäure unverändert. Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in Zimmtsäure und schweflige Säure. Wird vom Chromsäuregemisch nur langsam oxydirt. Conc. Salpetersäure wirkt nitrirend. — $K_2.C_9H_8SO_5$ (bei 120°). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser; — $K.C_9H_9SO_5$. *Bildung.* Aus dem neutralen Salze und Essigsäure. — Nadeln. Löslich in 25,9 Thln. Wasser von 15°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. — $Ca.C_9H_8SO_5$ (bei 120°) Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_9H_8SO_5 + H_2O$. Krystallrinden. — $C_9H_8SO_5.Zn. + C_9H_8SO_5K_2$. Krystallwarzen. — Das Bleisalz erhält man beim Versetzen einer kochenden Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit $Pb(OH)_2$. — Klebriges Pflaster. — $Ag_2.C_9H_8SO_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

9. **Hydratropasäure** $C_6H_5.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Atropasäure $C_9H_8O_2$ mit Natriumamalgam (KRAUT, *A.* 148, 244). — Flüssig, erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 264—265° (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 165). Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Beim Erkalten einer heifsen, wässrigen Lösung scheidet es sich mit $2H_2O$ aus (F., W.). — Ag. Schuppen (K.).

Chlorhydratropasäuren $C_9H_9ClO_2$. 1. α-Säure $C_6H_5.CCl(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Behandeln von Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ mit PCl_5 (LADENBURG, *B.* 12, 948). Die Säure entsteht bei mehrstündigem Stehen von Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ mit bei 0° gesättigter Salzsäure, in der Kälte (MERLING, *A.* 209, 19). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74° (M.). Zersetzt sich bei 110°. Sehr leicht löslich in CS_2. Liefert beim Kochen mit Soda kein Styrol.

2. β-Säure (β-Chlorphenylpropionsäure) $CH_2Cl.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von blausaurem Acetophenon $C_6H_5.C(OH)(CN).CH_3$ mit rauchender Salzsäure auf 130° (SPIEGEL, *B.* 14, 238). Aus Atropasäure und (bei 0° gesättigter) Salzsäure bei 100° (MERLING, *A.* 209, 3). — Täfelchen (aus CS_2). Schmelzp.: 87—88°. Fängt bei 170° an sich zu zersetzen. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol und in heifsem Chloroform, schwerer in Ligroïn; löslich in CS_2. Wird von Kaliumcarbonat, in der Kälte, nicht verändert; beim Kochen damit tritt Spaltung in HCl, Tropasäure und kleine Mengen von Styrol und Atropasäure ein. Auch bei mehrstündigem Kochen von β-Chlorhydratropasäure mit Wasser werden wesentlich nur HCl und Tropasäure erhalten.

Bromhydratropasäuren $C_9H_9BrO_2$. 1. α-Säure (α-Bromphenylpropionsäure) $CH_3.CBr(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben der β-Säure (MERLING, *A.* 209, aus Atropasäure und rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, WURSTER). Wird rein erhalten aus Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte. Entsteht auch beim Ueberleiten von trocknem Bromwasserstoffgas über Atropasäure (?) (MERLING). — Trikline (?) Tafeln (aus Ligroïn-Schwefelkohlenstoff). Viel leichter zersetzbar als β-Bromhydratropasäure. Geht beim Schmelzen nicht in die Säure über. Schmelp.: 93—94°. Wird von kaltem Ammoniak oder beim Kochen mit Sodalösung in HBr, Atrolaktinsäure und wenig Atropasäure zerlegt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwerer in Ligroïn.

2. β-Säure (β-Bromphenylpropionsäure) $CH_2Br.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 10 g Atropasäure mit 200 ccm Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 100° (MERLING, *A.* 209, 9). — Kleine Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 93—94°. löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat wesentlich in HBr und Tropasäure; daneben werden kleine Mengen von Styrol und Atropasäure gebildet. Giebt mit conc. Ammoniak β-Amidohydratropasäure.

Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2 = C_6H_5.CBr(CH_2Br).CO_2H$. *Bildung.* Versetzen einer Lösung von Atropasäure in CS_2 mit einer Lösung von Brom (FITTIG, WURSTER). — Spiefse (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in siedendem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in kaltem CS_2. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Acetophenon und HBr. $C_9H_8Br_2O_2 + H_2O = C$

$_2$ + 2HBr. Erhitzt man Dibromhydratropasäure mit wenig Wasser, im 00°, so entsteht, neben Acetophenon, etwas Bromatropasäure $C_9H_7BrO_2$. Bei ung von Natriumamalgam auf eine neutral gehaltene Lösung von Dibrom- ure entstehen Hydratropasäure und Phenylmilchsäure. Beim Erhitzen mit 3 ı zerfällt Dibromhydratropasäure, wie durch Wasser, mit überschüssigem r Soda werden aber HBr und Atroglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$ und nur sehr phenon gebildet (FITTIG, KAST, *A.* 206, 30).

mhydratropasäure $C_9H_7Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromatropasäure und Brom, $_2$ gelöst (FITTIG, WURSTER). — Kleine Nadeln oder Spieße (aus Ligroïn). 150°. Leicht löslich in CS_2 und Chloroform, schwerer in Ligroïn.

ıydratropasäuren $C_9H_{11}NO_2$. 1. α-Säure $CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CO_2H$. *Bil-* Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Acetophenonhydrocyanid C_6H_5).CN mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks bei 60—80° (TIEMANN, . 14, 1981). Um die Säure zu gewinnen wird das Nitril erst kalt mit Salzsäure behandelt und dann mit verdünnter Salzsäure und etwas Alkohol ıtlasglänzende, federartig verzweigte Nadeln. Sublimirt gegen 260° ohne zu Aeufserst leicht löslich in Wasser, fast ganz unlöslich in absolutem Alkohol Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit entsteht quantitativ ıre $C_9H_{10}O_3$. — Die Metallsalze der α-Amidohydratropasäure sind in Wasser leicht Kupfersalz bildet hellblaue Nadeln. — Das salzsaure Salz krystallisirt in st sich in absolutem Alkohol.

$_9H_{10}N_2 = CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CN$. Gelbbraunes Oel; ziemlich beständig (T., K.). e $NH_2.CH_2.CH(C_6H_5)CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Atropasäure und säure, bei einigem Stehen von β-Bromhydratropasäure mit conc. Ammoniak ESTER, *A.* 195, 158; MERLING, *A.* 209, 11). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: ver löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem.

xylsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von Laurol $C_{11}H_{16}$ mit verdünnter (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 151). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer in siedendem, leicht in Alkohol. er Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange löslich in heißem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

$_{10}H_{12}O_2$.

säure (Durylsäure) $(CH_3)_3.C_6H_2.CO_2H(CO_2H : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:4:5)$. Bei der Oxydation von Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ mit verdünnter Salpetersäure *Z.* 1870, 449). — Zolllange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 149—150°. löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas Benzol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2$ ıfelförmige Prismen.

ylsäuren. *Bildung.* Beim Kochen von a-Tetramethylbenzol mit verdünnter entstehen zwei Säuren $C_{10}H_{12}O_2$ in nahezu gleicher Menge (BIELEFELDT, . Die Säuren werden an Kalk gebunden; erst krystallisirt das Salz der

ırylsäure. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser), große monokline Krystalle Schmelzp.: 215°. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

ROSICKI, *B.* 11, 1790). — Prismatische Tafeln (aus Alkohol). (Diklinometrische Krystalle SCHABUS, *J.* 1862, 268). Schmelzp.: 115° (PERSOZ, *A.* 44, 312); 116,5° (JACOBSEN, *B.* 12, 1516). Spec. Gew. = 1,1625 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Aeufserst wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Cumol $C_6H_5.C_3H_7$. Geht bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch in Terephtalsäure über. Mit Chamäleonlösung entsteht erst eine Säure $C_{10}H_{10}$... und dann Terephtalsäure.

Salze: BEILSTEIN, KUPFFER. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blätter. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,825 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,810 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,996 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$ (GERHARDT, CAHOURS).

Aethylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5.C_{10}H_{11}O_2$. Flüssig. Siedep.: 240° (GERHARDT, CAHOURS).

Phenylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.C_{10}H_{11}O_2$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid $C_{10}H_{11}OCl$ und Phenolkali (SCRUGHAM, *A.* 92, 318). Bei der Destillation von Cuminsäuresalicylsäure $C_{10}H_{11}O_2.C_7H_5O_2$ (KRAUT, *J.* 1858, 406). — Schmelzp.: 57—58° (K.).

Cuminylchlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$. *Darstellung.* Aus Cuminsäure und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 45). — Flüssig. Siedep.: 256—258°; spec. Gew. = 1,070 bei 15°.

Anhydrid $C_{20}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}O)_2O$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid und Natriumcuminat (GERHARDT, *A.* 87, 77). — Dickes Oel, das mit der Zeit theilweise fest wird.

Essigcuminsäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Natriumcuminat und Acetylchlorid (GERHARDT). — Flüssig, schwerer als Wasser.

Oenanthcuminsäureanhydrid $C_{17}H_{24}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_7H_{13}O$. Flüssig (MALERBA, *A.* 91, 103).

Benzoëcuminsäureanhydrid $C_{17}H_{16}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Natriumcuminat und Benzoylchlorid (GERHARDT). — Dickflüssiges Oel. Spec. Gew. = 1,115 bei 23°.

Cuminylsuperoxyd $(C_{10}H_{11}O)_2O_2$. *Bildung.* Aus Baryumsuperoxydhydrat und Cuminylchlorid (BRODIE, *J.* 1863, 317). — Lange Nadeln (aus Aether). Explodirt beim Erhitzen.

Cuminamid $C_{10}H_{11}O.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von cuminsaurem Ammoniak oder bei mehrtägigem Stehen von Cumonitril mit alkoholischem Kali (FIELD, *A.* 65, ...). Aus Cuminsäureanhydrid und Ammoniak (GERHARDT, *A.* 87, 167). — *Darstellung.* Man verreibt Cuminylchlorid mit festem Ammoniumcarbonat (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 299). — Tafeln oder Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether.

Anilid $C_{16}H_{17}NO = C_{10}H_{11}O.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid und Anilin (CAHOURS, *A.* 70, 46). — Nadeln (aus Alkohol).

Cuminbenzolsulfamid $C_{16}H_{17}NSO_3 = C_6H_5.SO_2.NH(C_{10}H_{11}O)$. *Bildung.* Aus Benzosulfamid und Cuminylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 505). — Rektanguläre Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol. Die Lösung in heifsem, ammoniakalischem Wasser giebt mit Silbernitrat das in Nadeln krystallisirende Silbersalz $C_6H_5.SO_2.N(C_{10}H_{11}O).Ag$. Das Silbersalz löst sich leicht in Ammoniak, und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung krystallisirt das Salz $C_6H_5.SO_2.N(C_{10}H_{11}O)Ag.NH_3$ in perlmutterglänzenden Nadeln. Es löst sich wenig in siedendem Wasser und entwickelt bei längerem Kochen etwas Ammoniak.

Cumonitril $C_{10}H_{11}N = C_9H_{11}.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cuminamid oder von cuminsaurem Ammoniak (FIELD, *A.* 65, 51); aus Kaliumcuminat und Bromcyan (CAHOURS, *A.* 108, 320). Beim Erhitzen von (2 Mol.) Cuminsäure mit (1 Mol.) Rhodankalium (LETTS, *B.* 5, 674). — Flüssig. Siedep.: 239°; spec. Gew. = 0,765 bei 14° (...). Wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Geht beim Stehen mit alkoholischem Kali, in der Kälte, in Cuminamid über.

Bromcuminsäuren $C_{10}H_{11}BrO_2$. 1. Bromcuminsäure $C_3H_7.C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von cuminsaurem Silber (NAQUET, LUGININ, *Z.* 1866, 333) ... von Cuminsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1719) mit Brom. — Krystalle. Schmelzp.: ... (N., L.); 151—152° (G.). Fast unlöslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Das Silbersalz verändert sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 150°. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Blätter (G.).

2. Brompropylbenzoësäure $C_3H_6Br.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cuminsäure mit Brom und rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120° (CZUMPELIK, ... 478). — Krystalle (aus Ligroïn). Zerfällt beim Erhitzen im Kohlensäurestrome in HBr und Allylbenzoësäure $C_{10}H_{10}O_2$. Mit alkoholischem Kali tritt Spaltung in HBr ... Aethoxylpropylbenzoësäure $C_2H_5O.C_3H_6.C_6H_4.CO_2H$ ein.

m-Nitrocuminsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ $(CO_2H:NO_2:C_3H_7$ — ...

Beim Kochen von Cuminsäure mit rauchender Salpetersäure (CAHOURS, *A.* 69, elbliche Schüppchen (aus Alkohol). Schiefprismatische Krystalle (DITSCHEINER, Schmelzp.: 156—157° (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 747). Unlöslich in Wasser, :h in Alkohol und Aether. — Wird Nitrocuminsäure dem direkten Sonnenlicht so entsteht ein rother, amorpher Körper, der sich in Alkalien löst. (Verselben: PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 589). — Pb.$\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag , STRECKER, *B.* 12, 78). — Ag.Ā (L., ST.).

. $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CN$. *Bildung.* Beim Auflösen von Cumonitril rschwefelsäure, unter Abkühlung (CZUMPELIK, *B.* 2, 183). — Krystalle (aus Schmelzp.: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

rocuminsäure $C_{10}H_{10}N_2O_6 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Be- n Cuminsäure mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *A.* 69, 243). — Hellgelbe, Krystalle (aus Alkohol) (KRAUT, *J.* 1858, 270). Schmelzp.: 220° (LIPPMANN, , *B.* 12, 79). Leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol. — Ca.$\bar{A}_2$. :ln (K.). — Ag.Ā + H_2O (K.).

ylester $C_2H_5.C_{10}H_9(NO_2)_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 77,5° (KRAUT).

. $C_{10}H_9(NO_2)_2O.NH_2$. Dicke, gelbe Säulen (aus Alkohol) (KRAUT).

nidocuminsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei der von Nitrocuminsäure entstehen zwei Amidocuminsäuren, von denen die)4,4°, die andere bei 129° schmilzt. Nach einmonatlichem Stehen werden die der bei 104,4° schmelzenden Säure trübe und gehen in die bei 129° schmelzende r (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 747). Diese Umwandlung erfolgt sofort und n man die bei 104° schmelzende Säure mit viel Wasser kocht. Es giebt nur documinsäure (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1661). — Amidocuminsäure ist in asser wenig löslich, viel mehr in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. eim Glühen mit Baryt in CO_2 und Cumidin $C_6H_4(NH_2).C_3H_7$. Wird von Säure in Thymooxycuminsäure übergeführt (CAHOURS, *A.* 109, 18).

NO_2.HCl (CAHOURS; LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ $H_{13}NO_2)_2.H_2SO_4$. Dünne Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (C.). — $Zn(C_{10}H_{12}NO_2)_2$ Nadeln (aus heißem Wasser) (LIPPMANN, LANGE). — Ag.Ā. Flockiger Nieder- L.).

ylester $C_2H_5.C_{10}H_{12}NO_2$. *Bildung.* Aus Nitrocuminsäureäthylester und alko- Schwefelammonium (CAHOURS). — Schweres Oel. Verbindet sich mit Mineral-

l $C_{10}H_{12}N_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CN$. *Bildung.* Aus Nitrocuminsäurenitril mit Salzsäure, in alkoholischer Lösung (CZUMPELIK, *B.* 2, 183). — Große Nadeln er). Schmelzp.: 45°; Siedep.: 305°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol er. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr ich. — Das salzsaure Salz bildet sechsseitige Tafeln. — $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

ylamidocuminsäure $C_{12}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{11}(NH.C_2H_5)O_2$. *Bildung.* Aus Amidore und Jodäthyl bei 105° (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1662). — Ag.$C_{12}H_{16}NO_2$. ag.

nidocuminsäure $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Dinitrore mit Essigsäure und Eisenfeile (BOULLET, *J.* 1856, 467).

oamidocuminsäure $C_{20}H_{23}N_3O_4 = C_{10}H_{11}O_2.N:N.NH.C_{10}H_{11}O_2$. *Bildung.* Beim von salpetriger Säure in eine eiskalte, alkoholische Lösung von Amidocuminsäure *A.* 117, 62). — Gelbe, mikroskopische Prismen und Blättchen. Unlöslich in fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Das Baryumsalz ist ein amorphes, gelbes - Das Silbersalz ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

ocuminamid $C_{10}H_{13}NS = C_3H_7.C_6H_4.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von eine alkoholische Lösung von Cumonitril (CZUMPELIK, *B.* 2, 185). — Nadeln. in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem. Geht beim Behandeln mit Zink säure, in alkoholischer Lösung, in die Base $C_{10}H_{15}N$ über.

id $C_{20}H_{22}N_2S = $ $\begin{matrix} C_3H_7.C_6H_4.C=N \\ \rangle S \mid \\ C_3H_7.C_6H_4.C=N \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholisung von Thiocuminamid mit einer alkoholischen Jodlösung (WANSTRAT, *B.* 6, 332). en. Schmelzp.: 45°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 Wird von verdünnten Säuren oder Alkalien nicht angegriffen. Bei längerem mit conc. Kalilauge tritt Spaltung in Schwefel und Cumonitril, resp. Cuminsäure moniak, ein.

minursäure $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{11}O.NH.CH_2.CO_2H$. ***Bildung.*** Aus Cuminyl-

chlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$ und Glycinsilber (CAHOURS, *A.* 109, 31). **Cymol**, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn als Cuminursäure über (JACOBSEN, *B.* 12, 1512). — Wird aus der wässrigen Lösung ihrer Salze in Schuppen gefällt. Schmelzp.: 168°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, fast gar nicht in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr, in Glycin und Cuminsäure.

Salze: JACOBSEN. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange, feine Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 Thle. Wasser von 6° lösen 0,45 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$ (CAHOURS).

Isocuminsäure und **Terecuminsäure** s. Cuminaldehyd.

4. **o-Normal-Propylbenzoesäure** $(CH_3.CH_2.CH_2).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4$ mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und (1 Thl.) rothem Phosphor auf 200°. $C_{11}H_8O_4 + H_4 = C_{10}H_{12}O_2 + CO_2$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1014). — Blättchen und Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58°. Leicht löslich.

5. **p-(Normal-) Propylbenzoësäure** $(CH_3.CH_2.CH_2).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Propylisopropylbenzol $C_3H_7.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 1746) oder von p-Dipropylbenzol $C_6H_4(CH_2.CH_2.CH_3)_2$ (H. KÖRNER, *B.* 11, 1866) mit verdünnter Salpetersäure. — Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 138—139° (P., S.), 140° (K.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blätter oder Tafeln. — $Ag.\bar{A}$ (P., S.).

6. **p-Methylhydrozimmtsäure** $CH_3.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus der gechlorten Säure mit Natriumamalgam (GERICHTEN, *B.* 11, 1719). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 103°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, in Alkohol und Aether.

o-Chlor-p-Methylhydrozimmtsäure $C_{10}H_{11}ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.C_2H_4.CO_2H$ (C_2H_4:Cl:CH_3 = 1:2:4). *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcymol $CH_3.C_6H_3Cl.C_3H_7$ (aus Thymol und PCl_5) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,24) (GERICHTEN, *B.* 11, 365). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen.

7. **Methylbenzylessigsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3)CO_2H$. *Bildung.* Der **Benzylester** entsteht, neben etwas Toluol, Propionsäure und Phenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$, beim Erwärmen von Propionsäurebenzylester mit Natrium (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 312). — Methylbenzylacetessigester zerfällt beim Erwärmen mit höchst conc. wässriger Kalilauge in Alkohol, Essigsäure und Methylbenzylessigsäure. $C_2H_3O.C\langle^{CH_3}_{C_7H_7}.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = CH_3.CH(C_7H_7).CO_2H + C_2H_6O + C_2H_4O_2$. — Methylbenzylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methylbenzylessigsäure. $CH_3.C(C_7H_7)(CO_2H)_2 = CO_2 + CH_3.CH(C_7H_7)CO_2H$. Durch Wasserstoffanlagerung an Phenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 181). — Krystallblätter. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 272° (C., B.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,309 Thle. Säure (C., B.). — $Ag.C_{10}H_{11}O_2$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,248 Thle. Salz (C., B.).

Benzylester $C_7H_7.C_{10}H_{11}O_2$. Flüssig. Siedep.: 320—325°. Erstarrt nicht in der Kälte. Spec. Gew. = 1,046 bei 16,5°. Wird nur sehr schwer durch Alkalien verseift. Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Toluol, Wasserstoff und Phenylcrotonsäure (C., H.).

Dibrommethylbenzylessigsäure $C_6H_5.C_3H_4Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylcrotonsäure und Brom (CONRAD, HODGKINSON). — Schmelzp.: 135°.

8. **Säure** $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6H_2Br_2.CO_2H$ oder $CH_3.C_6H_2Br_2.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dibrom-p-Cymol $CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$ mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 903). — Glänzende Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 152—153°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_9Br_2O_2)_2 + 3H_2O$.

5. Säuren $C_{11}H_{14}O_2$.

1. **Carbocymolsäure** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H$. *Bildung.* Das **Nitril** entsteht bei der Destillation von cymolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (PATERNÒ, FILETI, *B.* 8, 442). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 63° (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1879, 725).

Amid $C_{11}H_{13}O.NH_2$. *Bildung.* Entsteht beim Kochen des Nitrils mit alkoholischem Kali. — Nadeln. Schmelzp.: 138—139°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform (PATERNÒ, FILETI).

nocuminsäure $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man erhält das Nitril beim von Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Alkohol und Cyankalium auf 100° 4. *Spl.* 1, 139). — Homocuminsäure krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Schmelzp.: 52°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und – Das Baryumsalz bildet in Wasser ziemlich lösliche Nadeln. — Ag.Ā. Feine Nadeln.

ιinamidoessigsäure $C_{11}H_{15}NO_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch n von Cuminhydramid mit Blausäure und Salzsäure (PLÖSCHL, *B.* 14, 1316). — unter Zersetzung bei 197°. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether ohol. Verbindet sich mit 1 Mol. Salzsäure; liefert ein krystallisirtes Kupfersalz.

enylvaleriansäure $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Phenylvaleriansäure-ster** $C_7H_7.C_{11}H_{13}O_2$ entsteht beim Erwärmen von Benzylbutyrat mit Natrium (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 318). — Flüssig. Siedep.: 330—340°; spec. 1,027 bei 17,5°.

male Phenylvaleriansäure erhielten BAEYER, JACKSON, (*B.* 13, 122) durch von Hydrocinnamenylakrylsäure mit 15 Thln. Eisessig-Jodwasserstoff auf 160°. — e krystallisirt aus heifsem Wasser in rhombischen Blättchen. Schmelzp.: 58—59°. öslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — Das Baryumsalz ist öslich. — Rauchende Salpetersäure liefert ein schwer erstarrendes Nitroprodukt.

romphenylvaleriansäure $C_{11}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. ι. Aus Hydrocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{12}O_2$, gelöst in CS_2, und Brom (BAEYER, , *B.* 13, 122). — Prismen (aus einem Gemenge von Ligroïn und wenig Chloro-Schmelzp.: 108—109°.

thylphenylpropionsäure $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Be-von Phenylangelikasäure $C_{11}H_{12}O_2$ mit Natriumamalgam (BAEYER, JACKSON, *B.* — Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 272°. — Das Baryumsalz ist asser leicht löslicher Firniss. — $Ag.C_{11}H_{13}O_2$. Käsiger Niederschlag, fast unlöslich .

ι Nitriren von Aethylphenylpropionsäure entsteht eine p- und eine o-Nitrosäure. geht beim Behandeln mit Sn und HCl in Aethylhydrocarbostyril $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C_4H_8\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$ Aethylchinolin).

ιethylbenzylessigsäure $(CH_3)_2.C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Benzyl-$H_{13}O_2.C_7H_7$ entsteht beim Erwärmen von Isobuttersäurebenzylester mit Natrium. $_2)_2.CO_2.C_7H_7 + Na = H + (CH_3)_2.C(C_7H_7).CO_2.C_7H_7 + CH(CH_3)_2.CO_2Na$ (HODG-*A.* 201, 169). — Der Benzylester bildet eine starke lichtbrechende Flüssigkeit. 280—285°; 200—210° bei 40 mm. Spec. Gew. = 1,0285 bei 18°. Wird von Alkalien schwer angegriffen, unter Bildung von Benzoësäure, Isobuttersäure und Toluol. ium entstehen Isobuttersäure, Benzoësäure und ein Oel $C_{14}H_{16}O$, das bei 350—355° 40 mm) siedet.

thylbenzoësäure. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Erhitzen von Diäthylcarbobenzoësäure mit 1 Thl. Kali zuletzt bis auf 210°. $C_{13}H_{18}O_2 + 2H_2O$ $_2 + C_{11}H_{14}O_2 + H_2$ (ZAGUMENNY, *A.* 184, 171). Man fällt die Schmelze mit e, löst den Niederschlag in NH_3 und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. scheidet sich nur Diäthylbenzoësäure ab. — Oelig. Unlöslich in Wasser, leicht ι Alkohol und Aether. — $Ag.C_{11}H_{13}O_2$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt ıdem Wasser in Blättchen.

$C_{12}H_{16}O_2$.

ιenylpropionsäure $C_3H_7.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cumenylakrylsäure und Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Schuppen. Schmelzp.: 70°. slich in heifsem Alkohol und Ligroïn. — Das Calcium- und Baryumsalz sind derschläge, die beim Reiben klebrig werden. — Ag.Ā.

mcumenylpropionsäure $C_3H_7.C_6H_4.C_2H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrtägigem on Cumenylakrylsäure mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74) (PERKIN, *J.* 9). — Krystalle. Schmelzp.: 85—87°. Leicht löslich in Aether und Alkohol. beim Kochen mit Wasser gröfstentheils in HBr und Cumenylakrylsäure. Wird ι in CO_2, HBr und Isopropylvinylbenzol $C_{11}H_{14}$ gespalten.

$C_{13}H_{18}O_2$.

mhydrocumenylcrotonsäure $C_{13}H_{17}BrO_2 = C_3H_7.C_6H_4.C_2H_4.CHBr.CO_2H$. *Bil-* Aus Cumenylcrotonsäure $C_{13}H_{16}O_2$ und Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74) *J.* 1877, 380). — Flache, schiefe Prismen. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung

bei 148—150°. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, sehr leicht in Aether, schwer Ligroïn. Zerfällt durch Soda in CO_2, HBr und Isopropylallylbenzol $C_{12}H_{16}$.

8. Säure $C_{14}H_{20}O_2$.

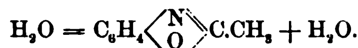
Bromhydrocumenylangelikasäure $C_{14}H_{19}BrO_2 = C_3H_7.C_6H_4.C_3H_6.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cumenylangelikasäure $C_{14}H_{18}O_2$ und Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74), in der Kälte (PERKIN, *J.* 1877, 381). — Flache Prismen. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether. Zerfällt durch Soda in CO_2, HBr und Isopropylbutenylbenzol $C_{13}H_{18}$.

9. Säure $C_{18}H_{28}O_2$ (?).

Axinsäure. *Vorkommen.* Als Glycerid, neben Laurin, im Fett einer mexikanischen Coccusart (Coccus axin) (HOPPE, *J.* 1860, 324). — Braun, ölartig. Erstarrt etwas über 0°. Trocknet leicht ein. Verwandelt sich durch Sauerstoffabsorption in Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ und das indifferente Aginin. Letzteres ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und zersetzt sich bei 80°.

XXVIII. Anhydrobasen $R\langle{N \atop O}\rangle C.R_1$.

Die Anhydrobasen sind Condensationsprodukte derjenigen Säurederivate von o-Amidophenolen, welche ein einbasisches Säureradikal in der Amidogruppe enthalten. Weil in diesen Körpern das Hydroxyl des Phenols neben der Amidogruppe gelagert ist, verlieren dieselben leicht 1 Mol. H_2O, indem der Sauerstoff des Säureradikals mit dem Wasserstoff des Hydroxyls und jenem der Amidogruppe sich verbindet. $C_6H_4\langle{NH.CO.CH_3 \atop OH}$ — $H_2O = C_6H_4\langle{N \atop O}\rangle C.CH_3 + H_2O$.



Dieser Wasseraustritt erfolgt sehr leicht schon beim bloßen Kochen der Säurederivate der Phenole. Die Anhydrobasen sind fest und verhalten sich wie schwache Basen. Beim Erhitzen mit starken Säuren nehmen sie Wasser auf und gehen wieder in die Säurederivate der o-Amidophenole über.

Methenylamido-o-Kresol $C_8H_7NO = CH\langle{N \atop O}\rangle C_6H_3.CH_3(CH_3 : O : N : = 1:2:3)$. *Bildung.* Bei der Destillation gleicher Moleküle von salzsaurem (v-)o-Amido-o-Kresol mit Natriumformiat (HOFMANN, MÜLLER, *B.* 14, 570). — Krystalle. Schmelzp.: 38—39°. Siedep.: 200°.

Methenylamido-p-Kresol $C_8H_7NO(CH_3 : O : N = 1 : 4 : 3)$. *Bildung.* Bei der Destillation von salzsaurem m-Amido-p-Kresol mit Natriumformiat (HOFMANN, MÜLLER). — Krystalle. Schmelzp.: 45—46°.

Aethenylamidophenol $CH_3.C\langle{N \atop O}\rangle C_6H_4$ s. S. 1028.

Benzenylamidophenol $C_6H_5.C\langle{N \atop O}\rangle C_6H_4$ s. S. 1098.

XXIX. Thioanhydrobasen $R\langle{N \atop S}\rangle C.R_1$.

Dieselben leiten sich von den o-Amidothiophenolen in derselben Weise ab, wie die Anhydrobasen von den o-Amidophenolen. Man erhält die Thioanhydrobasen durch einfaches Kochen der o-Amidothiophenole mit Säuren; sie bilden sich auch beim Erhitzen der Amidothiophenole mit Aldehyden und Nitrilen und entstehen in kleiner Menge beim Kochen der Säureanilide mit Schwefel. $CHO.NH(C_6H_5) + S = H_2O + C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle CH$ (HOFMANN, *B.* 13, 1223). — Es sind aromatisch riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die sich mit Säuren verbinden, deren Salze aber schon durch Wasser zerlegt werden. Von Mineralsäuren werden sie nicht gespalten, beim Schmelzen mit Aetzkali zerfallen sie aber in Amidothiophenol und Säure (HOFMANN, *B.* 13, 8).

1. Methenylamidothiophenol $C_7H_5NS = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Kochen

ıiophenol mit Ameisensäure, am Kühler. Beim Behandeln von salzsaurem Amido-l mit $KCN.C_6H_4(NH_2).SH + HCN = C_7H_5NS + NH_3$. Entsteht in sehr kleiner ım Erhitzen von Formanilid mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 13, 1224). — *Darstellung.* ndelt das Chlorid $C_6H_4(NS)CCl$ (s. unten) mit Zinn und conc. Salzsäure oder besser, ıt das Chlorid mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einige Stunden auf 100°, im Rohr. ɛ. Siedep.: 230°. Schwerer als Wasser. Kaum löslich in Wasser; leicht löslich ıd Alkohol. Reagirt neutral. Wird von pulvrigem Kupfer bei 250° nicht ange-ɟeht beim Erhitzen mit PCl_5 auf 160° in das Chlorid $C_6H_4(NS)CCl$ über. Ver-ch direkt mit Brom — $(C_7H_5NS.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, rhombische Tafeln ln. — $C_7H_5NS.HCl.AuCl_3$. — $C_7H_5NS.CH_3J$. *Darstellung.* Aus C_7H_5NS und CH_3J — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem

ɪrid $C_7H_4NSCl = C_6H_4(NS).CCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle ıföl und PCl_5 auf 160° (HOFMANN, *B.* 12, 1127). — Erstarrt im Kältegemisch isch und schmilzt dann bei + 24° (H., *B.* 13, 9). Erstarrt, nach dem Ver-nur sehr langsam. Siedep.: 248°. Leicht löslich in Alkohol, daraus durch ällbar. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in o-Amidothiophenol, CO_2 und HCl. SCl.HCl Krystalle, wenig löslich in Aether, $CHCl_3$ oder Benzol. Giebt an Wasser lkohol Salzsäure ab. — Auch das Platindoppelsalz wird von Wasser zersetzt.

d $C_7H_5NSO = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C(OH)$. *Bildung.* Beim Kochen des Chlorids C_6H_4 mit Alkohol (HOFMANN, *B.* 12, 1128). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: ılöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, in festen Alkalien und in sehr viel k.

ıyläther $C_9H_9NSO = C_6H_4(NS)C.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und lkoholat (HOFMANN, *B.* 13, 10). — Krystalle. Schmelzp.: 25°. Riecht angenehm Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Alkohol und das Oxyd. Schwache Salze werden durch Wasser zerlegt. — $(C_9H_9NSO.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen.

ɑt $C_7H_7NSO_2 = C_6H_4(NS).C(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Durch Kochen des Oxyds mit eanhydrid (HOFMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°. Indifferent.

d $C_7H_6N_2S = C_6H_4(NS).C.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und alkoholischem k bei 160° (HOFMANN, *B.* 12, 1129). — Blättchen. Schmelzp.: 129° (H., *B* 13, tillirt unzersetzt. Sehr beständig. Wird beim Kochen mit Alkalien oder Säuren ɟegriffen. Schwache Base; löst sich nur in conc. Salzsäure. Das Platin- und elsalz werden nicht durch Wasser zerlegt. — $(C_7H_6N_2S.HCl)_2.PtCl_4$.

id $C_{13}H_{10}N_2S = C_6H_4(NS).C.(NH.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und HOFMANN, *B.* 12, 1130). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 159° (H., *B.* 13, 12). unzersetzt. Wird von Säuren und Alkalien nicht verändert. — $(C_{13}H_{10}N_2S.$ l_4.

omethenylamidothiophenolchlorid $C_7H_3ClN_2SO_2 = C_6H_3(NO_2)(NS).CCl$. . Beim Versetzen einer Lösung des Chlorids $C_6H_4(NS)CCl$ in conc. Schwefel-rauchender Salpetersäure (HOFMANN, *B.* 13, 10). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: ɪrbindet sich nicht mit Säuren.

omethenylamidothiophenolanilid $C_{13}H_9N_3SO_2 = C_6H_3(NO_2).(NS).C(NH.C_6H_5)$. . Aus dem Nitrochlorid und Anilin (HOFMANN.) — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: hwache Base.

ɪnylamidothiophenol $C_8H_7NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Aus o-Amido-ɔl und Chloracetyl bei 250°. $C_6H_4(NH_2).SH + C_2H_3O.Cl = HS.C_6H_4.NH.CO.CH_3$ $= C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3 + H_2O + HCl$. (HOFMANN, *B.* 13, 21). Beim Kochen von ophenol mit Acetaldehyd oder beim Erhitzen des Amidothiophenols mit Aceto-f 180°. $C_6H_7NS + CH_3.CN = C_8H_7NS + NH_3$ (HOFMANN, *B.* 13, 1236). — Siedep. 238°. — $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Prismen.

ɪnylamidothiophenol $C_9H_9NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_2H_5$. *Bildung.* Aus o-Amido-ɔl und Propionylchlorid bei 150° (HOFMANN, *B.* 13, 21), — Flüssig. Siedep.: 252°. $NS.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse Prismen.

ɪnylamidothiophenol $C_{11}H_{13}NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_4H_9$. *Bildung.* Aus o-Amido-ɔl und Isovalerylchlorid (HOFMANN). — Flüssig. Schwer löslich in conc. Säuren. $_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Oxäthenylamidothiophenol $C_8H_7NSO = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_2(OH)$. *Bildung.* Erwärmen von Amidothiophenol mit Chloressigsäure (HOFMANN, *B.* 13, 12 Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Unlöslich in H_2O, HCl und leicht löslich in Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar.

Oxalamidothiophenol $C_{14}H_8N_2S_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Versetzen eines Gemisches von Amidothiophenl und Oxalsäure mit etwas PCl_5; Erhitzen von Amidothiophenol mit Oxalester auf 250°; bei längerem Kochen (5 Thln.) Acetanilid mit (3 Thln.) Schwefel; beim Einleiten von Cyan in eine al lische Lösung von Amidothiophenol. $2C_8H_7NS + 2CN = C_{14}H_8N_2S_2 + 2NH_3$; Erhitzen von Methenylamidothiophenol mit Phenylchlorsenföl C_7H_4ClNS (aus Phenyl und PCl_5). $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CH + C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.Cl = C_{14}H_8N_2S_2 + HCl$; beim Erhitzen Methenylamidothiophenol mit Chloracetyl oder Chlorbenzoyl auf 150°; beim Erhitzen Chlorphenylsenföl mit Zink. $2C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CCl = C_{14}H_8N_2S_2 + Cl_2$ (HOFMANN, *B.* 13, 1 — Glänzende Blätter. Schmilzt gegen 300° und destillirt fast unzersetzt. Unlösli den meisten Lösungsmitteln. Etwas löslich in siedendem Toluol und daraus in mikr pischen Prismen krystallisirend. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv l Löslich in Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 200° in Oxalsäure und Amidothiophenol. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor entstehen A H_2S und Aethenylamidothiophenol.

Tetronamidothiophenol $C_{16}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_2.CH_2.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amidothiophenol mit Succinamid; entsteht aber nich Amidothiophenyl und Bernsteinsäureanhydrid oder Succinylchlorid (HOFMANN, *I* 1231). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Liefert beim Schmelzen mit Amidothiophenol. Verbindet sich mit Säuren. Wird von HJ (und Phosphor) ä schwer angegriffen. — Das Hydrochlorid bildet gelbe Nadeln, welche von Wasser zerlegt werden. — Das Chloroplatinat krystallisirt und ist schwer löslich. — $C_{16}H_1$ $HCl.AuCl_3$. Gelbe, etwas lösliche Nadeln.

5. **Benzenylamidothiophenol** $C_{13}H_9NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Bei meh digem Kochen von 1 Thl. Schwefel mit 3 Thln. Benzanilid. $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ · $C_6H_5(NS).C.C_6H_5 + H_2O$ (HOFMANN, *B.* 12, 2360; 13, 1223); beim Erwärmen von o-A thiophenol mit Chlorbenzoyl (HOFMANN); entsteht auch in kleiner Menge aus I senföl und Chlorbenzoyl bei 250—300°. $C_6H_5N.CS + C_7H_5O.Cl = C_{13}H_9NS + CO$ · (HOFMANN, *B.* 13, 17). Aus o-Amidothiophenol und Bittermandelöl oder aus thiophenol und Benzonitril bei 180° (HOFMANN, *B.* 13, 1236). — Nadeln (aus Al Schmelzp.: 115°; destillirt fast unzersetzt gegen 360°. Löslich in Alkohol, Aethe conc. Salzsäure. Riecht nach Theerosen und Geranien. Wird von conc. Salzsä 200° nicht angegriffen. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und o- thiophenol. — $C_{13}H_9NS.HCl.AuCl_3$. Feine Nädelchen.

Nitrobenzenylamidothiophenol $C_{13}H_8(NO_2)NS$. *Bildung.* Beim Behand Benzenylamidothiophenol mit Salpeterschwefelsäure (HOFMANN, *B.* 13, 1223). — H Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Liefert bei der Reduktion ein krystall Amidoderivat.

6. **Tolenylamidothiophenol** $C_{14}H_{11}NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_2.C_6H_5$. *Darstellung* Erhitzen von salzsaurem Amidothiophenol mit α-Toluylsäurechlorid (HOFMANN, *B.* 13, 1 Aromatisch riechendes Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. beim Schmelzen mit Kali in Amidothiophenol und α-Toluylsäure. — $C_{14}H_{11}NS.HCl$ gelbe, feine Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt. — $(C_{14}H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Nadeln.

7. **Methenylamidothiokresol** $C_8H_7NS = CH_3.C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CH$. *Bildung.* Beim von salzsaurem Amido-o-Thiokresol mit Ameisensäure (HESS, *B.* 14, 492). — Erst Kältegemisch und schmilzt dann bei 15°. Siedep.: 255°. Mit Wasserdämpfen fl Löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Säuren Salze, die aber beim Eind zerfallen. — $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

ıylamidothiokresol $C_9H_9NS = CH_3.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Aus Amido-
ısol und Essigsäureanhydrid (HESS). — Gleicht ganz der Methenylverbindung.
NS.HCl).PtCl$_4$.

ıylamidothiokresol $C_{14}H_{11}NS = CH_3.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Aus
Thiokresol und Benzoylchlorid (HESS). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 125°. —
3.HCl)$_2$.PtCl$_4$ + H_2O. Nadeln.

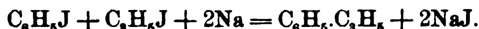
Kohlenwasserstoffe.

XXX. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}.

in den Benzolderivaten (die Additionsprodukte ausgenommen) die Bindungsver-
der Kohlenstoffatome im Benzolring stets unverändert bleiben, so können unge-
Kohlenwasserstoffe in der aromatischen Reihe nur durch mehrfache Bindung von
ɔffatomen in den Seitenketten entstehen. — Man erhält die Kohlenwasser-
H_{2n-8} aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, wenn man in die Seitenkette
eren Chlor oder Brom einführt und dann durch Alkali das Haloïd als Haloïd-
ausnimmt.

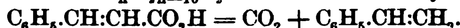
$C_6H_5.CH_2.CH_3$	$C_6H_5.CH_2.CH_2Br$	$C_6H_5.CH:CH_2$
Aethylbenzol	Bromäthylbenzol	Styrol.

enwasserstoffe C_nH_{2n-8} entstehen ferner:
h Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit einem
zten Jodür und Natrium:



$$C_6H_5J + C_3H_5J + 2Na = C_6H_5.C_3H_5 + 2NaJ.$$

h Glühen der Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ mit Kalk oder Baryt:



$$C_6H_5.CH:CH.CO_2H = CO_2 + C_6H_5.CH:CH_2.$$

nigen Haloïdsubstitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, welche das Haloïd
Carboxyl an einem und demselben Kohlenstoffatome enthalten, zerfallen bei der
ıg von Alkalien (namentlich von Sodalösung) in CO_2, Haloïdsäure und einen
sserstoff C_nH_{2n-8} (FITTIG, *A.* 195, 170). $C_6H_5.CH_2.CHBr.CO_2H = CO_2 + HBr$
H:CH$_2$.
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} sind flüssig, unzersetzt flüchtig und verbinden sich
t Chlor und Brom u. s. w. Viele von ihnen polymerisiren sich leicht (ganz wie
nwasserstoffe C_nH_{2n}), so namentlich beim Erhitzen, für sich, im Rohr auf 200°.
ler Oxydation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} (mit Chromsäuregemisch) werden
ıketten (wie auch bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}) in CO_2H übergeführt.
lpetersäure wirkt nitrirend. Conc. Schwefelsäure wirkt polymerisirend; Sulfon-
r Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} sind bis jetzt nicht bekannt.

lenderivate (C_6H_4). Ein Kohlenwasserstoff C_6H_4 (Phenylen) ist in der aro-
Reihe nicht existenzfähig. Wir fassen im Folgenden eine Reihe von Körpern
ı, in denen der Rest C_6H_4 angenommen werden kann, und welche sich einst-
ch nicht ins System einreihen lassen.
ıylenoxyd C_6H_4O. *Bildung.* Entsteht, neben Phenol, bei der Destillation
ylosalicylsäure (Salicylsäureanhydrid) (MÄRKER, *A.* 124, 249). — Seideglänzende
aus Weingeist). Schmelzp.: 103°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether,
125 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,801). Liefert bei längerem Erhitzen
olöl auf 150° eine Sulfonsäure.
henylenoxyd — s. Benzol S. 804.
hlorphenylenoxyd $C_6Cl_4O = O\langle{}^{C_6Cl_4}_{C_6Cl_4}\rangle O(?)$. *Bildung.* Beim Destilliren von
rchlorphenylat. $C_6Cl_5.OK = C_6Cl_4O + KCl$. Bei längerem Kochen von Perchlor-
ıan wäscht das Destillat mit Alkohol und krystallisirt es aus Nitrobenzol um
VEITH, *B.* 5, 461). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 320°. Sublimirt in langen
Destillirt weit über 360° unzersetzt. Kaum löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$,
g in heißem Terpentinöl, sehr leicht in kochendem Nitrobenzol. Wenig reaktions-

fähig. Wird von Natriumamalgam und Wasser nicht angegriffen. PCl_5 wirkt se 240—250° nicht ein.

Bromphenylenoxyd C_6H_3BrO. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenylen Brom auf 100° (MÄRKER, *A.* 124, 250). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 1 heifsem Alkohol viel schwerer löslich als Phenylenoxyd.

Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod und auf Salicylsäure (LAUTEMANN, *A.* 120, 309), p- oder m-Oxybenzoësäure und auf (KÄMMERER, BENZINGER, *B.* 11, 557). Beim Kochen von Trijodphenol $C_6H_2J_3(O$ Sodalösung (LAUTEMANN). Durch Destillation von Dijoddiphensäure $C_{12}H_6J_2(CO_2$ Kalk, neben Diphenylenketon (SCHULTZ, *B.* 11, 217). — *Darstellung.* Man lö Phenol in einer siedenden Lösung von 300 g krystallisirter Soda in 1 Liter Wasser un unter fortwährendem Kochen, 70—75 g Jod (gelöst in 45 g KJ und 600 ccm Wasser) Das überschüssige Jod wird durch Sodalösung entfernt, der Niederschlag mit Wasser und gewaschen und aus CS_2 umkrystallisirt (KÄMMERER, BENZINGER). — Rothbraun, pulvrig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Leicht löslich in CS_2 mit ii rother Farbe. Sehr beständig. Kochende, concentrirte Kalilauge wirkt sehr langsa bei anhaltendem Kochen mit conc. Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Zersetzt sich Erhitzen für sich auf 200°. Erhitzt man Dijodphenylenoxyd mit wässriger, schw Säure im Rohr auf 100°, so entstehen H_2SO_4 und ein farbloser, krystallinischer $C_{12}H_6J_4O_2$. $2C_6H_2J_2O + SO_2 + 2H_2O = C_{12}H_6J_4O_2 + H_2SO_4$ (K., B.).

Nitrophenylenoxyd $C_6H_3(NO_2)O$. *Darstellung.* Durch längeres Stehenlass Phenylenoxyd mit höchst conc. Salpetersäure (MÄRKER, *A.* 124, 250). — Nadeln. Schmelzp

Amidophenylenoxyd $C_6H_3(NH_2)O$. *Darstellung.* Durch mehrtägiges Erwärm Nitrophenylenoxyd mit alkoholischem Schwefelammonium (MÄRKER). — Gelbe Nadeln. löslich in Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $(C_6H_5NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystall Niederschlag; etwas löslich in Wasser.

Phenylensulfid $C_6H_4.S$ — siehe Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$.

Azophenylen $C_{12}H_8N_2 = \begin{matrix} C_6H_4:N \\ C_6H_4:N \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Glühen von m- ode benzoësaurem Calcium mit Kalkhydrat (CLAUS, *A.* 168, 1). Auch azobenzoësaures giebt bei der trocknen Destillation Azophenylen, während azobenzoësaures Kupf Silber Azobenzol liefern (CLAUS, *B.* 10, 1303). — *Darstellung.* Man glüht azoben Kalk mit dem halben Gewicht Kalkhydrat. Das Destillat wird in mit NH_3 gesättigtem gelöst und H_2S eingeleitet. Es fällt Hydrazophenylen aus, das man durch Sublim Azophenylen überführt (CLAUS, *B.* 8, 39). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 17 Siedet oberhalb 360°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in 50 Thln. kaltem Alkoho in heifsem, etwas schwerer in Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser. Ve sich mit Wasserdämpfen. Verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Verbi Verbindet sich mit Salzen (CLAUS, *B.* 8, 600).

Chlorid $C_{12}H_8N_2.Cl_2$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Azophe absolutem Alkohol (CLAUS, *B.* 8, 600). — Rothe Krystalle; färbt sich an feuchter Lu gelb, unter Chlorentwicklung. — $C_{12}H_8N_2.Br_2$ (CLAUS, *A.* 168, 6).

$C_{12}H_8N_2.HCl$. *Bildung.* Beim Auflösen von Azophenylen in kochender Salz Grofse, rhombische Tafeln. Giebt an heifses Wasser Salzsäure ab. — $C_{12}H_8N_2.HCl.2$ $(C_{12}H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Nädelchen. — $C_{12}H_8N_2.HCl.Au.Cl_3$. — $C_{12}H_8N_2$ $C_{12}H_8N_2.HJ$. — $C_{12}H_8N_2.Hg(NO_3)_2$. Ziemlich beständige, rubinrothe Krystalle. — $C_{12}H_8N$ *Bildung.* Man fällt eine Lösung von Azophenylen in verdünnter Salpetersäure mit Sil — Goldglänzende Plättchen.

Dichlorazophenylen $C_{12}H_6Cl_2N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Azophen PCl_5 und Zerlegen des Produktes mit Wasser (CLAUS, *B.* 8, 604). — Gelb. Schmelz

Nitroazophenylen $C_{12}H_7(NO_2)N_2$. *Bildung.* Bei 8 stündigem Sieden v phenylen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schw (CLAUS, *B.* 8, 39). — Feine, gelbgrüne Nädelchen. Schmelzp.: 209—210°. U sublimirbar.

Hydrazophenylen $C_{12}H_{10}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.NH \\ C_6H_4.NH \end{matrix}$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Az in 60 Thln. Alkohol und sättigt die Lösung erst mit NH_3 und dann mit H_2S (CLAUS, 8). — Rhombische Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Benzol. Sehr schwe in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Geht bei längerem Kochen kohol, an der Luft, in Azophenylen über. Löst sich in conc. Schwefelsäure grüner Färbung, die auf Zusatz von mehr Schwefelsäure roth wird: fügt m vorsichtig Wasser hinzu, so wird die Lösung wieder intensiv grün.

$C_{24}H_{18}N_4$. Die Grünfärbung einer Lösung von Hydrazophenylen in conc.
. der Luft, beruht auf einer Oxydation, wobei zunächst eine Base $C_{24}H_{18}N_4$
Die freie Base ist höchst unbeständig. Ihre Salze entstehen auch wenn eine
. Hydrazophenylen mit Säuren versetzt wird. Beim Vermischen dieser Lösungen mit
tstehen verschieden gefärbte Niederschläge (CLAUS, *A.* 168, 10). — $C_{24}H_{18}N_4$.2HCl.
.2HCl.$PtCl_4$. Feine grüne Nadeln. — Das schwefelsaure Salz bildet feine oliven-
ln. Es verliert Schwefelsäure beim Umkrystallisiren aus Wasser.

C_8H_8 = C_6H_5.CH : CH_2. *Vorkommen.* Im flüssigen Storax (BONASTRE;
31, 267); im Steinkohlentheeröl (BERTHELOT, *A. Spl.* 3, 368). — *Bildung.*
stillation von Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ mit Baryt (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38,
nit Kalk (SIMON). Bei der Destillation von zimmtsaurem Kupfer (HEMPEL,
). Bei anhaltendem Kochen der Zimmtsäure für sich. Beim Erhitzen von
e mit Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,12), Bromwasserstoffsäure (spec.
5) oder Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 und 2 Thle. H_2O) auf 150—240° entsteht
$(C_8H_8)_3$ (ERLENMEYER, *A.* 135, 122). Beim Behandeln von Styron C_6H_5.
OH mit Natriumamalgam (mit 15% Natrium), in Gegenwart von wenig
ATTON, HODGKINSON, *Soc.* 39, 319). Beim Erhitzen von Phenyläthylbromid
Br für sich (THORPE, *Z.* 1871, 130) oder beim Behandeln mit alkoholischem
n Erhitzen von Acetylen bis zur Schmelzhitze des Glases (BERTHELOT, *A.*
beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Aethylen durch ein roth
Rohr (BERTHELOT, *A.* 142, 257). Bei der trockenen Destillation von Drachen-
ARD, BOUDAULT, *A.* 53, 325); bei der Destillation von Drachenblut mit Zink-
als Hauptprodukt Styrol erhalten (BÖTSCH, *M.* 1, 610). — *Darstellung.* Durch
von flüssigem Storax mit Wasser wird nur wenig Styrol erhalten. Besser ist es
anhaltend zu kochen (MILLER, *A.* 189, 339). — Man lässt Zimmtsäure 2—3 Tage
i 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure stehen und versetzt die ausgeschiedene Brom-
äure mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion. Eine noch größere (fast theoretische)
rd beim Kochen der analog darzustellenden Jodhydrozimmtsäure mit Sodalösung er-
TIG, BINDER, *A.* 195, 137). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:
' (i. D.) (FITTIG, BINDER). Spec. Gew. = 0,925 bei 0° (KRAKAU, *B.* 11, 1260).
rechend (HOFMANN, BLYTH, *A.* 53, 294). Optisch inaktiv (BERTHELOT, *A.*
Das aus Storax gewonnene Styrol ist infolge einer Beimengung (HOFF, *B.*
9; KRAKAU) linksdrehend (BERTHELOT). Unlöslich in Wasser, in jedem Ver-
schbar mit Alkohol und Aether. Verwandelt sich beim Aufbewahren, rascher
zen im Rohr auf 300°, in festes Metastyrol. Verbindet sich direkt mit Chlor,
Jod. Mit Letzterem nur, wenn es in Lösung ist, freies Jod polymerisirt das
nc. Schwefelsäure führt das Styrol sofort in Metastyrol über. Wird durch
tersäure oder Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt (BLYTH, HOFMANN).
les Styrols: BERTHELOT, *Bl.* 6, 295.

rol $(C_8H_8)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von zimmtsaurem Calcium
EIST, *B.* 6, 256) oder der Zimmtsäure für sich (MILLER, *A.* 189, 340). Beim
von Phenyldibromäthan $C_6H_5.C_2H_3Br_2$ über glühenden Kalk (RADZISZEWSKI,
— Tafeln. Schmelzp.: 117° (ENGLER, LEIST); 119° (RADZISZEWSKI; MILLER).
üssiges Distyrol entsteht, nach ERLENMEYER, beim Erhitzen von Zimmt-
Salzsäure u. s. w. auf 150—240°. Es siedet, unter theilweiser Zersetzung,
300°. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_{16}H_{16}$ (KRAKAU). Schwerer
. Geht bei längerem Erhitzen auf 200° nicht in Metastyrol über. Auch in
delt es sich nicht um. Mit Brom soll es ein krystallisirtes Produkt $C_{16}H_{16}Br_2$
LENMEYER), was KRAKAU nicht bestätigt fand.

tyrol $(C_8H_8)x$. *Bildung.* Bei längerem Aufbewahren von Styrol, namentlich
me. Die Umwandlung erfolgt sofort beim Erhitzen im Rohr auf 200° (BLYTH,
A. 53, 311). Auch beim Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung auf 100—120°
. in Metastyrol über, indem zugleich ein Salz $C_8H_9SO_3Na$ entsteht (MILLER,
1). Fremde Beimengungen, namentlich Brom, Jod, Schwefel (KRAKAU), ver-
e Polymerisation des Styrols. Beim Uebergießen von Styrol mit conc.
ıre (BERTHELOT, *Bl.* 6, 296). — Durchsichtige, glasartige Masse. Unlöslich in
d Alkohol. Sehr wenig löslich in siedendem Aether. Geruchlos. Bricht das
stark. Optisch-inaktiv (HOFF, *B.* 9, 1339). Spec. Gew. = 1,054 bei 13°
G, *A.* 97, 186). Wandelt sich bei der Destillation in Styrol um. Rauchende
ıre erzeugt Nitrometastyrol.

ndung $C_8H_9NaSO_3$ = C_8H_8.$NaHSO_3$ = C_6H_5.CH(SO_3Na).CH_3 (?). *Bildung.* Entsteht,
Metastyrol, beim Erhitzen von Styrol mit einer Natriumdisulfitlösung auf 100—120°
. 189, 340). — Tafeln, löslich in heißem Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 308°.

Styrolchlorid $C_8H_8Cl_2 = C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$ und **Dichlorstyrolchlorid** C_8H_6C $C_6H_5.CCl_2.CHCl_2$ s. Aethylbenzol (S. 819).

α-**Chlorstyrol** $C_8H_7Cl = C_6H_5.CH:CHCl$. *Bildung.* Bei der Destillation Styrolchlorid für sich oder besser über Aetzkalk (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 310). . Acetophenonchlorid $C_6H_4.CCl_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (FRIEDEL, *J.* 1868, 4 ERLENMEYER, *B.* 12, 1609). — Flüssig. Giebt mit KCN das Nitril der Phenylb steinsäure $C_{10}H_{10}O_4$.

β-**Chlorstyrol** $C_6H_5.CCl:CH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Zimmtsäure Chlor, in alkalischer Lösung, oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat (STENHOUSE, 55, 1; 57, 79). Beim Erhitzen von Phenylchlormilchsänre $C_6H_5.C_2H_4ClO_3$ mit Wa auf 200—220°. $C_6H_5.C_2H_4ClO_3 = CO_2 + C_8H_7Cl + H_2O$ (GLASER, *A.* 154, 166). Ents als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenylchlormilchsäure (durch Einleiten Chlor in eine Lösung von 70 g Zimmtsäure in 2 Liter Wasser und 80 g krystallisi Soda) (GLASER, *A.* 147, 80). — Flüssig, riecht nach Hyacinthen. Siedep.: 199° 766 mm; 112° bei 40 mm. Spec. Gew. = 1,112 bei 23°. Wird durch Oxydationsmi in Benzoësäure übergeführt. Alkoholisches Kali scheidet bei 200—250° kein Chlorkal ab (G., *A.* 154, 164).

Dichlorstyrol $C_8H_6Cl_2 = C_6H_5.CCl:CHCl$. *Bildung.* Bei der Destillation gechlortem Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ mit PCl_5 (DYCKERHOFF, *B.* 10, 120). — Flü Siedep.: 221° (DYCKERHOFF, *B.* 10, 533). Verbindet sich mit Chlor zu Dichlorsty chlorid. Mit Brom entsteht eine in Blättchen krystallisirende Verbindung. Beim handeln mit alkoholischem Kali scheidet sich KCl aus.

Styrolbromid $C_8H_8Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ s. Aethylbenzol S. 825.

Bromstyrolbromid $C_8H_7Br_3$ s. S. 825.

α-**Bromstyrol** $C_8H_7Br = C_6H_5.CH:CHBr$. *Bildung.* Beim Kochen von Sty bromid $C_8H_8Br_2$ mit alkoholischem Kali (GLASER, *A.* 154, 168) oder beim Erhitzen selben mit Wasser auf 190° (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 493). — Schweres Oel, von zu Thr reizendem Geruche. Zersetzt sich selbst bei der Destillation im Vacuum. Geht b Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° in Acetenylbenzol C_8H_6 über. Beim handeln mit Kohlensäure und Natrium entsteht Zimmtsäure. Beim Erhitzen Wasser auf 180° entsteht Methylphenylketon $C_6H_5.CO.CH_3$. Daraus würde fol dass aus Styrolbromid, aufser dem *α*-Derivat, auch *β*-Bromstyrol entsteht (FRIE BALSOHN, *Bl.* 32, 614).

β-**Bromstyrol** $C_8H_7Br = C_6H_5.CBr:CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dib hydrozimmtsäure $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit Wasser; beim Eintragen von Brom in erwärmte, wässrige Lösung von zimmtsaurem Alkali; beim Erhitzen von Phenylbromm säure $C_9H_9BrO_3$ mit Wasser auf 200° (GLASER, *A.* 154, 168). — Erstarrt im Kältegem krystallinisch und schmilzt dann bei +7°. Siedep.: 219—221° (i. D.). Destillirt nicht unzersetzt (FITTIG, *A.* 195, 142). Riecht nach Hyacinthen. Verbindet sich direkt (2 At.) Brom.

Styroljodid $C_8H_8J_2$ — s. S. 828.

Styrolnitrit $C_8H_8.N_2O_3$. *Darstellung.* Aus Styrol und HNO_2 (TÖNNIES, *B.* 13, 1

Nitrostyrol $C_8H_7(NO_2) = C_6H_4(NO_2).C_2H_3$. *Bildung.* Beim Kochen von St mit Salpetersäure (SIMON, *A.* 31, 269; BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 297). — Rhombi Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 56—57°. Reizt die Augen zu Thränen und verur auf der Haut Blasen. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Nitrometastyrol $[C_8H_7(NO_2)]x$. *Bildung.* Beim Auflösen von Metastyrol kochender, rauchender Salpetersäure (BLYTH, HOFMANN). — Amorphes Pulver. Un lich in Alkohol und Aether.

3. Kohlenwasserstoffe C_9H_{10}

1. **Allylbenzol** $C_6H_5.CH:CH.CH_3$ (?). *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Styron $C_6H_5:CH.CH.CH_2(OH)$ (RÜGHEIMER, *A.* 129); beim Erhitzen von Styron mit Jodwasserstoffsäure (1,96) auf 180—200° (TIEMA *B.* 11, 670). Beim Einleiten von Bromdampf in, auf 150—160° erhitztes, Normalpro benzol und Destillation des gebildeten Bromids $C_6H_5.C_3H_6Br$ (RADZISZEWSKI, *J.* 1 393). Beim Kochen der Säure $C_{10}H_{11}BrO_2$ mit Soda (PERKIN, *J.* 1877, 381). — Flü Siedep.: 164,5—165,5° bei 728 mm. Spec. Gew. = 0,924 bei 16° (RADZISZEWSKI). Sied 174—175°; spec. Gew. = 0,918 bei 15° (PERKIN).

Bromid $C_9H_{10}Br_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66°. Wenig lösl in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem (RÜGHEIMER).

Bromallylbenzol C_9H_9Br — s. Styron.

2. **Isoallylbenzol** $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Benzol

Jodallyl und Zinkstaub auf 100° (CHOJNACKI, *J.* 1873, 359; vrgl. FITTIG, *A.* 172, 132). — Flüssig. Siedep.: 155°.

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{12}$.

1. **Phenylbutylen** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ oder $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid, Jodallyl und Aether mit Natrium (ARONHEIM, *A.* 171, 225). — Flüssig. Siedep.: 176—178°. Spec. Gew. = 0,901 bei 15,5°.

Bromid $C_{10}H_{12}Br_2$. Schweres Oel. Scheidet beim Kochen mit alkoholischem Kali Bromkalium aus. Wird das Bromid über glühenden Aetzkalk geleitet, so entsteht Naphtalin $C_{10}H_8$. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure scheint Bromhydrozimmtsäure $C_6H_5.C_2H_3Br.CO_2H$ zu entstehen.

Nitrit $C_{10}H_{12}.N_2O_3$. *Bildung.* Beim Eintragen einer conc. Kaliumnitritlösung in die Eisessiglösung von Phenylbutylen (TÖNNIES, *B.* 11, 1511). — Geht bei der Reduktion in den Amidoalkohol $C_{10}H_{12}(NH_2)(OH)$ über.

Derselbe(?) Kohlenwasserstoff $C_6H_5.CH:CH:CH_2.CH$ (?) (Phenylbutylen) entsteht bei der trocknen Destillation des Anhydrides $C_{12}H_{12}O_4$ der Säure $C_{12}H_{14}O_5$ (FITTIG, *B.* 14, 1825). $C_{12}H_{12}O_4 = 2CO_2 + C_{10}H_{12}$. — Siedep.: 176—177°. Giebt ein flüssiges Bromid.

2. **Butenylbenzol** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_3$. Siedep.: 186—187° (PERKIN, *J.* 1877, 382).

Bromid $C_{10}H_{12}.Br_2$. Schmelzp.: 67°. Giebt mit alkoholischem Kali ein öliges Brombutenylbenzol $C_{10}H_{11}Br$, das sich mit Brom zum einem öligen Tribromid $C_{10}H_{11}Br_3$ verbindet (P., *Soc.* 35, 140).

Mit diesem Kohlenwasserstoff scheint das Phenylbutylen identisch zu sein, das RADZISZEWSKI (*B.* 9, 261) erhielt, als er Brom auf siedendes Normalbutylbenzol einwirken liefs und das Produkt $C_{10}H_{13}Br$ destillirte. — Siedep.: 186°; Schmelzpunkt des Bromids $C_{10}H_{12}Br_2$: 70—71°.

3. **Isobutenylbenzol.** *Bildung.* Beim Erhitzen von (4 Thln.) Bittermandelöl mit (6 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (3 Thln.) isobuttersaurem Natron auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 138). — Siedep.: 184—186°. Wird von Chromsäure zu Benzoësäure und Essigsäure oxydirt. Verbindet sich direkt mit Brom.

Das Bromid $C_{10}H_{12}.Br_2$ bleibt bei — 20° flüssig; mit alkoholischem Kali liefert es öliges Bromisobutenylbenzol $C_{10}H_{11}Br$, welches mit Brom das krystallisirte Bromid $C_{10}H_{11}Br_3$ (Schmelzp.: 63,5°) giebt. Dieses Tribromid löst sich leicht in Aether und Ligroïn, aber wenig in kaltem Alkohol oder Eisessig.

4. **Naphtalintetrahydrür** — s. Naphtalin.

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{14}$.

1. **Tolylbutylen** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_3H_5$. *Bildung.* Aus m-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$, Jodallyl und Natrium, in Gegenwart von Toluol (ARONHEIM, *B.* 9, 1790). — Flüssig. Siedep.: 195°.

Dibromid $C_{11}H_{14}.Br_2$. Flüssig.

2. **Vinylisopropylbenzol** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromhydrocumenylakrylsäure $C_{12}H_{15}BrO_2$ mit Sodalösung (PERKIN, *J.* 1877, 379). Bei der Destillation von Cumenylakrylsäure $C_{12}H_{14}O_2$ (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Flüssig. Siedep.: 203—204°. Spec. Gew. = 0,8902 bei 15°. Polymerisirt sich beim Siedepunkt.

Bromid $C_{11}H_{14}Br_2$. Nadeln. Schmelzp.: 71°.

Eine polymere Modifikation entsteht beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffes auf 150°. Es ist eine glasartige, durchscheinende Masse, die in hoher Temperatur wieder in gewöhnliches Vinylisopropylbenzol übergeht.

6. **Kohlenwasserstoffe** $C_{12}H_{16}$.

1. **Allylisopropylbenzol** $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromhydrocumenylcrotonsäure $C_{13}H_{17}BrO_2$ mit Sodalösung (PERKIN, *J.* 1877, 380). — Siedep.: 229—230°. Spec. Gew. = 0,890 bei 15°. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 180—200°.

Dibromid $C_{12}H_{16}Br_2$. Dünne Tafeln. Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird von alkoholischem Kali rasch zersetzt.

2. **Kohlenwasserstoff** $(C_6H_8)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$, bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Benzolkalium (ABELJANZ, *B.* 9, 11). — Dickes, gelbes Oel. Siedep.: 222°. Riecht anisartig.

7. **Kohlenwasserstoffe** $C_{13}H_{18}$.

1. **Isopropylbutenylbenzol** $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von

Bromhydrocumenylangelikasäure $C_{14}H_{19}BrO_2$ mit Soda (PERKIN, *J.* 1877, 381). — S 242—243°. Spec. Gew. = 0,8875. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 160—2 **Bromid** $C_{13}H_{18}Br_2$. Tafeln. Schmelzp.: 77°.

2. **β-Isopropylbutenylbenzol.** *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Thln.) Cumina mit (3 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (1 Thl.) isobuttersaurem Natron au (PERKIN, *Soc.* 35, 141). — Siedep.: 234—235°. Spec. Gew. = 0,889 bei 15°. Gi flüssiges Dibromid.

8. Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$.

Bildung. Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes $C_{15}H_{24}$ (aus Nelkenöl) mit (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* [2] 14, 1). — Siedep.: 250—260°.

9. Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{44}$.

Hydrocholesterilen. *Bildung.* Beim Behandeln von Chlorcholesteryl $C_{26}H_{43}C$ Natriumamalgam. in kochender, alkoholischer Lösung (WALITZKY, *Ж.* 8. 237). — F bartartige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°.

XXXI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10}.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10} können aus den Carbüren C_nH_{2n-8} dargestellt we wenn man 2 At. Haloïd (Brom) in die Seitenkette einführt und sodann alles H durch alkoholische Kalilauge herausnimmt. $C_6H_5.CHBr.CHBr - 2HBr = C_6H_5.C$ Im Phenylacetylen $C_6H_5.C : CH$ befindet sich — ganz wie im Acetylen — ein mit fach gebundenem Kohlenstoff verknüpftes Wasserstoffatom und ist daher das Phen tylen dem Acetylen, in seinen Eigenschaften, sehr ähnlich. Wie dieses fä ammoniakalische Silber- und Kupferoxydullösungen. Wird das Wasserstoffatom i Seitenkette des Phenylacetylens durch Alkyle vertreten, wie in $C_6H_5.C : C.C_2H_5$, so ent homologe Carbüre C_nH_{2n-10}, denen natürlich die Fähigkeit abgeht, in Kupferoxydu Silberlösungen Fällungen hervorzurufen. — Die Carbüre C_nH_{2n-10} nehmen direkt H und Haloïdsäuren auf.

1. Phenylacetylen (Acetenylbenzol) $C_8H_6 = C_6H_5.C : CH$. *Bildung.* Beim E von Styrolbromid $C_8H_8.Br_2$ mit gepulvertem Aetzkali und Alkohol auf 120° (GLAS 154, 155); ebenso aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ (aus Acetophenon und PCl_5) (FR *Z.* 1869, 124). Beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure $C_6H_5.C : C.CO_2H$ mit Wass 120° oder beim Glühen von phenylpropiolsaurem Baryum (GLASER). — *Darst.* Man destillirt das Chlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ über schwach rothglühenden Natronkalk, unt mindertem Druck (MORGAN, *J.* 1876, 398). — Flüssig. Siedep.: 139—140°. Ve sich direkt mit 4 At. Brom. Wird von Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure ve mit wasserhaltiger Schwefelsäure entsteht Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$. Liefert, wi tylen, Metallderivate (GLASER). — Oxydation des Phenylacetylens an der Luft: sie Kupferverbindung.

C_8H_5Na. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von 1 Vol. l acetylen in 10 Vol. Aether. — Weifses Pulver. Entzündet sich an der Luft. Zerfä Wasser in Natron und Phenylacetylen. Verbindet sich direkt mit CO_2 zu Phenylpropi

$Cu_2(C_8H_5)_2$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Phenylacetyl ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. — Hellgelber, flockiger Niederschlag. Verpuff Erhitzen. Oxydirt sich beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak zu Diacetenylp $C_{16}H_{10}$. — $2C_8H_5.Ag + Ag_2O$. Dicker, gallertartiger, weifser Niederschlag. Sehr schwer in Wasser und Alkohol. Verpufft oberhalb 100°.

o-**Nitrophenylacetylen** $C_8H_5NO_2 = C_6H_4(NO_2).C : CH$. *Bildung.* Bei lä Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser (BAEYER, *B.* 13, 2259). C_6H_4 $C : C.CO_2H = CO_2 + C_6H_4(NO_2).C_2H$. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schi 81—82° Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht stechend. Reichlich löslich in l Wasser, Alkohol u. s. w. Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen ge weifsen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen voluminösen rothen l schlag, der beim Erhitzen schwach verpufft. Beim Behandeln mit Zinkstaul NH_3 entsteht eine flüchtige, ölige Base (Amidophenylacetylen), die ebenfalls und Kupferoxydullösungen fällt.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$.

1. **Aethylphenylacetylen** $C_6H_5.C : C.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenylacetylenna

H_3.Na und Aethyljodid bei 120—140° (MORGAN, J. 1876, 398). — Flüssig. Siedep.: 1—203°. Spec. Gew. = 0,923 bei 21°. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 150° zu $C_{10}H_{11}Br$.

2. **Phenylcrotonylen** $C_6H_5.C_4H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbutylenbromid $C_{10}H_{12}.Br_2$ (das Phenylbutylen aus Benzylchlorid und Jodallyl) mit alkoholischem Kali auf 175—180° (ARONHEIM, A. 171, 231). — Flüssig. Siedep.: 185—190°. Fällt nicht die Silberlösung.

3. **Naphtalindihydrür** $C_{10}H_{10}$ — s. Naphtalin.

Butenylstyrol $C_{12}H_{14} = C_6H_5.C_2H_2.C_4H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (10 Thln.) Zimmtaldehyd mit (15 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (7,5 Thln.) isobuttersaurem Natrium auf 150° (PERKIN, Soc. 35, 141). — Siedep.: 248—249°. Leichter als Wasser. Oxydirt sich rasch. Bildet mit Pikrinsäure eine krystallinische Verbindung (?).

Phenanthrenoktohydrür $C_{14}H_{18}$ — s. Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

Cholesterilen $C_{26}H_{42}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Cholesterin entstehen fünf (?) isomere Cholesterilene (ZWENGER, A. 66,5; 69, 347). — *Darstellung.* Man trägt in 60—70° warme Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, $^1/_2$ Vol. H_2O) Cholesterin ein und giebt dann noch Schwefelsäure hinzu, bis das Cholesterin weich und dunkelroth geworden ist. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgekocht. Dabei bleibt α-Cholesterilen ungelöst, während β- und γ-Cholesterilen in Lösung gehen. Die ätherischen Auszüge fällt man mit Alkohol, löst den Niederschlag in Aether (wobei etwas α-$C_{26}H_{42}$ ungelöst bleibt) und lässt die ätherische Lösung langsam verdunsten. Erst krystallisirt β- und dann γ-$C_{26}H_{42}$.

α-Cholesterilen. Kleine, feine Nadeln (aus Terpentinöl). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Schmilzt unter Gelbfärbung bei etwa 240°. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine bräunlich-rothe, harzige Verbindung, welche durch Aether oder Wasser leicht in ihre Bestandtheile zerlegt wird.

β-Cholesterilen. Blättchen. Schmelzp.: 255°. Spurenweise löslich in Alkohol. Ziemlich leicht löslich in warmem Aether. Verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer dunkelrothen, harzigen, leicht zerlegbaren Masse.

γ-Cholesterilen. Gelbliches Harz. Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in Alhohol, sehr leicht löslich in kaltem Aether.

Cholesterin und Phosphorsäure (Z., A. 66, 347). Man kocht 1 Thl. Cholesterin mit 8 Thln. conc. Phosphorsäure, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 137° gestiegen ist. Dann wäscht man mit warmem Wasser und zieht durch Kochen mit Alkohol Cholsterilen aus.

a-Cholesterilen. Rhombische Säulen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 68°. Destillirt nicht unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem, sehr leicht in Aether.

b-Cholesterilen. Sehr feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 175°. Destillirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in warmem Aether, kaum löslich in Alkohol.

Cholesterilen aus Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$. *Bildung.* Man kocht Cholesterylchlorid 8—10 Stunden lang mit Natriumalkoholat (WALITZKY, Ж. 8, 237). — Nadeln. Schmelzp.: 80°. Löslich in Aether, etwas löslich in Alkohol.

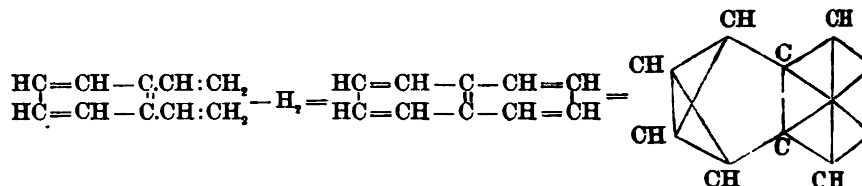
Cholesterilen aus Cholsterin und HJ. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cholesterin mit Jodwasserstoffsäure auf 100—200° (WALITZKY). — Durchsichtiges Harz. Schmelzp.: ?°. Leicht löslich in Aether und daraus durch Alkohol fällbar.

Fichtelit $C_{40}H_{70}$. *Vorkommen.* Auf fossilen Fichtenstämmen in einem Torflager bei Redwitz im Fichtelgebirge (BROMEIS, A. 37, 304). — *Darstellung.* Das Holz wird zerkleinert, mit Aether ausgekocht und der Aether abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit Alkohol, fällt mit Bleizucker, entbleit das Filtrat mit H_2S und kühlt es auf 0° ab (CLARK, A. 103, 237). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 46°. Destillirt unzersetzt oberhalb 320°. Leichter als Wasser. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, äufserst leicht in Aether. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Wärme heftig ein: es bilden sich Oxalsäure und ein rothes Oel. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht keine Sulfonsäure.

Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Fichtelit entstehen ölige Substitutionsprodukte $C_{40}H_{68}Cl_2$ und $C_{40}H_{66}Cl_4$ (CLARK). — Bei gleicher Behandlung mit Brom werden die öligen, rothen Bromderivate $C_{40}H_{69}Br$ und $C_{40}H_{68}Br_2$ erhalten.

XXXII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12}.

Die ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} und C_nH_{2n-10} entst durch Austritt von Wasserstoff aus der Seitenkette der Homologen des Benzols C_nH Entzieht man den Carbüren C_nH_{2n-10} noch 2 Atome Wasserstoff, so entsteht nicht ein 6werthiger, ungesättigter, aromatischer Kohlenwasserstoff, sondern die Seitenk schliefsen sich zu einem zweiten Benzolring zusammen.



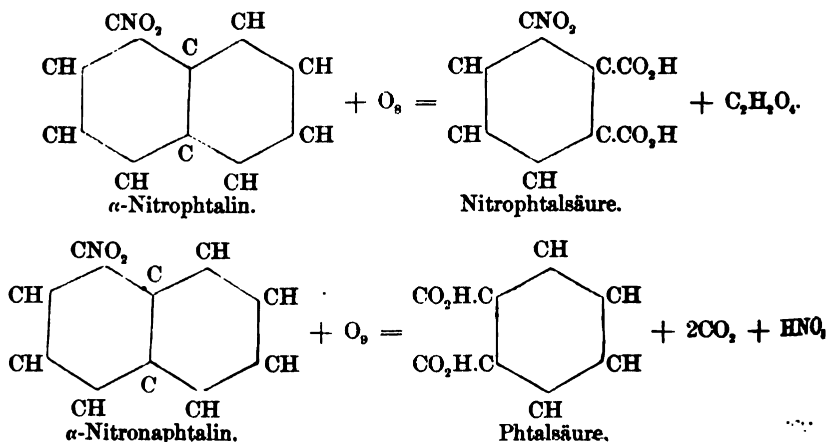
Es resultirt demnach ein gesättigter, aromatischer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ — Naphtalin —, welcher seiner Constitution und Eigenschaften nach eine g Uebereinstimmung mit dem Benzol zeigt. Alle Benzolderivate, entstanden durch Austa von Wasserstoff im Benzol gegen Haloïde, HO, NO_2, NH_2, Sauerstoff (Chinone), H Alkyle, CO_2H, Hg u. s. w. finden sich, mit ganz analogen Eigenschaften, beim Naph wieder. Nur in einem Punkte unterscheiden sich beide Körper sehr scharf: das B ist keiner direkten Oxydation (die Chinonbildung ausgenommen) fähig, wie seine H logen (Toluol u. s. w.), — das Naphtalin (und die Mehrzahl seiner Derivate) ox sich leicht, indem durch Lostrennung zweier Kohlenstoffatome Phtalsäure $C_8H_6O_4$ (deren Derivate) entstehen.

Zu den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-12} gehören, ausser dem Naphtalin und seinen H gen, noch einige Wasserstoffadditionsprodukte von kohlenstoffreicheren Carbüren.

1. Naphtalin $C_{10}H_8$.

Literatur: BALLO, Das Naphtalin und seine Derivate (Braunschweig, 187 REVERDIN und NÖLTING, Ueber die Constitution des Naphtalins und seiner Abk linge. Genf, 1880.

Constitution des Naphtalins. Die zuerst von ERLENMEYER (*A.* 137, ausgesprochene Ansicht, dass das Naphtalin aus 2 Benzolkernen mit 2 gemeinschaftl Kohlenstoffatomen zusammengesetzt sei, erklärt in befriedigender Weise alle am Napl beobachteten Reaktionen. Der Beweis für diese Constitution (GRAEBE, *A.* 149, 20) so geführt, dass man in den Naphtalinderivaten je einen Benzolring durch Oxyd zerstört. Es bleiben dann immer 2 Kohlenstoffatome am andern Benzolring haften, man erhält daher Phtalsäure, resp. deren Derivate, d. h. stets Derivate einer und selben zweibasischen Säure, deren Kern einmal aus dem einen, das andere Mal aus anderen Benzolring herstammt.



α-Nitrophtalin. Nitrophtalsäure.

α-Nitronaphtalin. Phtalsäure.

Je nach den Verhältnissen, unter welchen die Oxydation geleitet wird, kann aus ronaphtalin Nitrophtalsäure oder Phtalsäure gebildet werden. Man erhält hierbei genau elbe Nitrophtalsäure, welche auch beim Nitriren von Phtalsäure gebildet wird. Ex-mentell sind noch folgende Beweise durchgeführt worden.

1. Dichlornaphtochinon $C_6H_4.C_4Cl_2O_2$ giebt bei der Oxydation Phtalsäure und beim andeln mit PCl_5 Tetrachlornaphtalin $C_6H_4.C_4Cl_4$, welches bei der Oxydation in Tetra-rphtalsäure übergeht (GRAEBE, *A.* 149, 20).

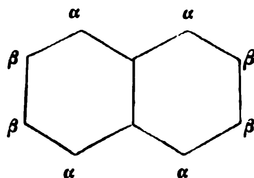
2. Naphtalintetrachlorid $C_6H_4.C_4H_4Cl_4$ giebt bei der Oxydation Phtalsäure (LAURENT) bei der trocknen Destillation *α*- und *β*-Dichlornaphtalin $C_6H_4.C_4H_2Cl_2$. Letzteres rt bei der Oxydation Dichlorphtalsäure (ATTERBERG, *B.* 10, 547).

3. Chlornaphtalintetrachlorid $C_6H_4.C_4H_3Cl_5$, gebildet durch Addition von Chlor an ornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ (WIDMANN, *Bl.* 28, 505), giebt bei der Oxydation Phtalsäure URENT). Dasselbe Chlornaphtalin, mit Salpetersäure oxydirt, liefert Chlornitrophtalsäure TERBERG, *B.* 10, 548). — Obiges Chlornaphtalintetrachlorid wird von alkoholischem i in HCl und Trichlornaphtalin $C_6H_4.C_4HCl_3$ gespalten, und dieses liefert bei der rdation mit Salpetersäure Trichlornitrophtalsäure (WIDMANN, *Bl.* 28, 511).

4. *α*-Nitronaphtalin geht bei der Oxydation in Nitrophtalsäure über (BEILSTEIN, RBATOW, *A.* 202, 217). Reducirt man das Nitronaphtalin zu Naphtylamin, oxydirt es, so wird Phtalsäure gebildet (GRAEBE; REVERDIN, NÖLTING). Dasselbe Naphtyl-n wird von salpetriger Säure in Dinitronaphtol und Letzteres durch Oxydation in alsäure übergeführt (MARTIUS, *Z.* 1868, 81).

Die obigen Entwickelungen stützen sich auf die KEKULÉ'sche Benzolformel. Geht i von der Prismenformel des Benzols aus, so erhält man für die graphische Darstel-z des Naphtalins eine andere Formel (WEGSCHEIDER, *M.* 1, 910). Der gröfseren Ein-heit wegen soll aber im Folgenden die Sechseckformel beibehalten werden.

Wenn auch das Naphtalin sicher aus 2 symmetrischen Hälften zusammengesetzt ist, sind doch alle 8 Atome Wasserstoff nicht gleichartig. Es finden sich vielmehr zwei-i je 4 gleichwerthige Wasserstoffatome darin vor

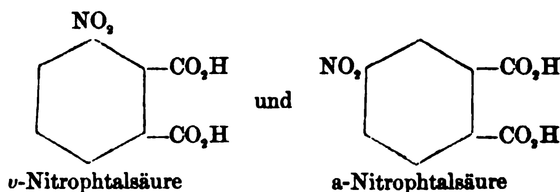


Aus dem *α*-Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ entsteht nur ein Chlornitronaphtalin $C_{10}H_6Cl(NO_2)$, lches — durch Auswechselung von NO_2 gegen Cl — in ein Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ rgeführt werden kann, in welchem das zweite Chloratom eine vollkommen analoge llung einnimmt, wie das erste Chloratom, also ein *αα*-Dichlornaphtalin ist (vrgl. EBERMANN, *A.* 183, 254). Nun entstehen aber aus demselben *α*-Chlornaphtalin zwei mere Chlordinitronaphtaline $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$, die beide in dasselbe Trichlornaphtalin ergeführt werden können, in welchem alle 3 Chloratome dieselbe *α*-Stellung besitzen. be es blofs drei gleiche *α*-Stellungen, so könnte es auch nur ein Chlordinitronaph-lin geben, weil dann eben die allein vorhandenen 3 *α*-Stellen alle besetzt wären. Da aber zwei Chlordinitronaphtaline giebt, so müssen offenbar vier gleichwerthige Stellen istiren (ATTERBERG, *B.* 9, 1736).

Das *α*-Nitronaphtalin kann direkt in *α*-Chlornaphtalin übergeführt werden, und dieses efert ein Chlornitronaphtalin, aus welchem — durch Austausch von NO_2 gegen Cl — α-Dichlornaphtalin entsteht. Das *α*-Nitronaphtalin giebt beim Nitriren zwei Dinitro-aphtaline, die in zwei Dichlornaphtaline umgewandelt werden können, welche unter sich nd vom *αα*-Dichlornaphtalin verschieden sind. Alle Chloratome dieser drei isomeren ichlornaphtaline stehen in der *α*-Stellung. Weil die Dichlornaphtaline nun sämmtlich om selben *α*-Nitronaphtalin abstammen, so enthalten sie jedenfalls ein Chloratom an iner und derselben Stelle, und es müssen für die übrigen drei Chloratome der 3 Dichlor-aphtaline also noch drei gleichwerthige Stellen vorhanden sein (ATTERBERG, *B.* 9, 1736 nd *B.* 10, 549).

Dass die *α*-Stelle sich neben den gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen be-indet, ergiebt sich aus folgenden Thatsachen (REVERDIN, NÖLTING, *B.* 13, 37). Phtal-säure giebt beim Nitriren 2 Nitrophtalsäuren, von denen die höher schmelzende (*v*) auch ei der Oxydation von *α*-Nitronaphtalin erhalten wird. Die niedriger schmelzende (a)-Nitrophtalsäure kann, durch Austauschen von NO_2 gegen OH, in eine Oxyphtalsäure

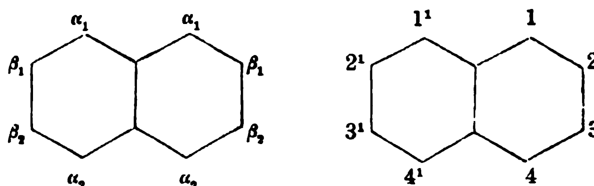
übergeführt werden, für welche die unsymmetrische Constitution, auf anderem nachgewiesen ist. Da nur 2 isomere Nitrophtalsäuren möglich sind:



υ-Nitrophtalsäure   a-Nitrophtalsäure

so bleibt für die a-Nitrophtalsäure, nur die in der Figur angedeutete Constit übrig; d. h. die α-Stelle befindet sich neben den gemeinschaftlichen Kohlenstoffat

Weil nur je 4 Wasserstoffatome im Naphtalin gleichwerthig sind, so ist die Zah isomeren Derivate hier viel bedeutender als beim Benzol. Schon die Monode existiren in 2 Formen (α und β); werden 2 Wasserstoffatome durch dasselbe Ra vertreten, so sind 10 isomere Verbindungen möglich. Um diese Isomerieverhäl deutlich zu machen und einfach zu bezeichnen, werden die Buchstaben neben ein geschrieben, wenn sich die substituirenden Gruppen in demselben Kerne befinde durch einen Strich getrennt, wenn die Gruppen sich in verschiedenen Kernen bef



Dichlornaphtaline, in welchen sich beide Chloratome in der α-Stelle befinden, sin nach zu bezeichnen als $\alpha_1\alpha_2$; $\alpha_1—\alpha_1$; $\alpha_1—\alpha_2$. Ebenso giebt es natürlich 3 Dichl taline, in denen die Chloratome sich an β-Stellen befinden und 4 Dichlornaphtal Chloratomen an der α- und β-Stelle.

Werden 3 Atome Wasserstoff im Naphtalin durch die gleichen Gruppen oder E vertreten, so sind 14 isomere Verbindungen möglich, ferner 22 Tetraderivate, 14 derivate, 10 Hexaderivate, 2 Heptaderivate und 1 Oktoderivat. Die Bezeichnu höher substituirten Derivate erfolgt wie bei den Diderivaten, z. B. für das einzig r Trichlornaphtalin mit ausschliefslicher α-Stellung des Chlors: $\alpha_1\alpha_2—\alpha_1$.

Bei der direkten Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Naphta steht ausschliefslich ein α-Derivat und nur beim Auflösen von Naphtalin in S säure entstehen gleichzeitig α- und β-Naphtalinsulfonsäure.

Vorkommen. Im Erdöle von Rangoon (WARREN, STORER, Z. 1868,

Bildung. Naphtalin ist ein sehr häufiges Zersetzungsprodukt organischer Verbi in der Hitze. Es bildet sich beim Durchleiten der Dämpfe von Alkohol, Aether, fl Oelen, Campher, Essigsäure u. s. w. durch glühende Röhren (BERTHELOT, *J.* 1851, 4 Ebenso aus Aethylen, Acetylen, Toluol, einem Gemenge von Benzoldampf und . u. s. w. (BERTHELOT, *Bl.* 7, 218, 278 u. 306). Es findet sich daher im Theer (fabriken. Es bildet sich ferner beim Durchleiten von Petroleum (LETNY, *B.* 1 oder Holztheer (ATTERBERG, *B.* 11, 1222) durch glühende, mit Kohlenstücken Röhren.

Synthese des Naphtalins. Beim Ueberleiten von Phenylbutylenbrom glühenden Kalk. $C_6H_5.C_4H_7.Br_2 = C_6H_4.C_4H_4 + H_2 + 2HBr$ (ARONHEIM, *A.* 17 Beim Ueberleiten von Isobutylbenzol über erhitztes Bleioxyd. $C_6H_5.C_4H_9 + O_3 = C$ $+ 3H_2O$ (WREDEN, ZNATOWICZ, *B.* 9, 1606). Durch Erhitzen gleicher Moleküle D anilin und Brom auf 120°. $2C_6H_5N(CH_3)_2 + 4Br = C_{10}H_8 + C_6H_5.NH_2 + NH_3$ · Auch beim Erhitzen von Monobromdimethylanilin mit Bromwasserstoff auf 1 etwas Naphtalin gebildet (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 11, 698). — *Darstellu*

bei 180—220° siedenden Antheile des Steinkohlentheers werden abgepresst, mit Natronl dann mit verd. Schwefelsäure gewaschen und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt. Reinigung erhitzt man das Naphtalin wiederholt mit kleinen Mengen Vitriolöl auf : destillirt jedes Mal mit Wasser (STENHOUSE, GROVES, *B.* 9, 683). — Hängen dem N Spuren von Phenolen an, so röthet es sich sehr bald. Um diese Beimengungen zu (

ı Naphtalin mit Schwefelsäure (von 66° B.), setzt 5% vom Gewicht des Naphtalins ıinzu und erhitzt 15—20 Minuten lang im Wasserbade. Dann wäscht man das Wasser und Natron und destillirt es (LUNGE, *B.* 14, 1756).

ellung im Grofsen: VOHL, *J. pr.* 102, 29; vrgl. BALLO, *J.* 1871, 755.

ıng. Man schmilzt in einem Porzellantiegel 1,5 g $SbCl_3$ und trägt allmählich gen Naphtalin ein. Bei unreinem Naphtalin tritt eine Rothfärbung ein, bei ht (SMITH, *B.* 12, 1420). — Trägt man in eine Chloroformlösung völlig Aluminiumchlorid ein und erwärmt, so färbt sich die Lösung, im Momente dung von HCl, intensiv grünblau (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1532).

ıen oder monokline Tafeln (GROTH, *J.* 1870, 4). Schmelzp.: 79,2°; Siedep.: .) bei 747,6 mm (KOPP, *A.* 95, 329). Spec. Gew. = 1,145 bei 4° (SCHRÖDER, 3); 1,1517 bei 15° (VOHL); im flüssigen Zustande = 0,9774 bei 79,2° (KOPP), ›ei 99° (gegen Wasser von 0°) (ALLUARD, *A.* 113, 150). Riecht gewürzhaft. dämpfen leicht flüchtig. — 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 31,94 Thle.; 100 luten Alkohols lösen bei 15° 5,29 Thle. Naphtalin (BECHI, *B.* 12, 1978). tze in Toluol und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Sehr h in Aether. — Naphtalin, durch eine mit Kohlenstücken gefüllte, rothglühende tet, liefert etwas Dinaphtyl $(C_{10}H_7)_2$. Leichter entsteht dieser Kohlenwasser-›omeren Formen) beim Durchleiten von Naphtalin mit Antimonchlorür oder mit durch ein glühendes Rohr. — Bei der Oxydation von Naphtalin durch $KMnO_4$, gemisch (LOSSEN, *A.* 144, 71) oder verdünnte Salpetersäure bei 130° (BEIL-ıBATOW, *A.* 202, 215) entsteht Phtalsäure. Beim Behandeln mit Braunstein Schwefelsäure entstehen Phtalsäure und Dinaphtyl (LOSSEN). Ein Gemisch ure und CrO_3 oxydirt zu Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$, während mit Chromylchlorid ichlornaphtochinon entsteht. ClO_2 liefert 3 isomere Dichlornaphtaline (HER-151, 79). Beim Behandeln mit NO_2 entstehen Mono- und Dinitronaphtalin; Untersalpetersäure bei 100° auf Naphtalin ein, so werden noch 2 flüchtige ildet, von denen der eine: Tetroxynaphtalin $C_{10}H_8O_4$ bei 225° schmilzt, ınliche Krystalle bildet und sich wenig in Benzol löst, der andere: Naph-n $C_{10}H_4O_4$ bei 131° schmilzt, lange, glänzende Prismen bildet und sich Benzol löst (LEEDS, *Am. Chem.* 2, 283). Beim Erhitzen von Naphtalin serstoffsäure und Phosphor erfolgt Wasserstoffaddition und Bildung der Kohlen-: $C_{10}H_{10}$ bis $C_{10}H_{20}$.

ptionsspektrum der Naphtalinlösungen: HARTLEY, *Soc.* 39, 161.

ionsprodukte. Naphtalinkalium $C_{10}H_8.K_2$. *Darstellung.* Man schmilzt ıit Kalium und zieht das unverbundene Naphtalin mit Benzol aus (BERTHELOT, *Z.* — Schwarzes Pulver. Zersetzt sich mit Wasser in Kalihydrat und einen Kohlen-$_{10}H_{10}$ (?).

itrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 110—115° (HEPP,

robenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Auflösen äqui-ngen beider Körper in kochendem Alkohol (HEPP). — Nadeln. Schmelzp.: 152°. gewöhnlicher Temperatur und beim Umkrystallisiren aus Alkohol Naphtalin.

ıor-m-Dinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3Cl(NO_2)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). 78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Zersetzt sich beim Kalilauge (WILLGERODT, *B.* 11, 603).

trinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_2Cl(NO_2)_3$. Lange, platte, kanariengelbe :hmelzp.: 95—96°. (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

roanilinnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Dicke, orangegelbe Säulen. Schmelzp.: (LIEBERMANN, PALM).

ıitrophenolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2O$. Gelbe Nadeln (GRUNER, *Z.* 1868, 213).

ısaures Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Nadeln. Monokline Krystalle) (BODEWIG, *J.* 1879, 376). Schmelzp.: 149°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt (FRITZSCHE, *J.* 1857, 456).

talindihydrür $C_{10}H_{10}$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (BERTHELOT, *Bl.* - *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Naphtalin mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure ıttigt) auf 280° (BERTHELOT). — Flüssig. Siedep.: 200—210°. Riecht unange-rbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Liefert beim Erwärmen mit rauchender ıre eine Sulfonsäure. Brom wirkt heftig und unter Entbindung von HBr ein. Erhitzen bis auf Rothgluth zum Theil wieder in Naphtalin über.

hydrür $C_{10}H_{12}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Naphtalin mit PH_4J auf (BAEYER, *A.* 155, 276). — *Darstellung.* Man erhitzt je 10 g Naphtalin, 3 g nd 9 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) 6—8 Stunden lang auf 220—250° (GRAEBE, — Wenig penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 205° (i. D.). Spec. Gew

= 0,981 bei 12,5°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. **Zerfällt** beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Wasserstoff und Naphtalin. Wird von saurer Chamäleonlösung oder verdünnter Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Pikrinsäure. Brom wirkt substituirend und liefert ein Produkt, das bei der Destillation in HBr, Naphtalin und einen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 210—212°) zerfällt (G.).

Sulfonsäure $C_{10}H_{11}.SO_3H$. *Darstellung.* Durch Lösen von Naphtalintetrahydrür in kaltem Vitriolöl (GRAEBE). — Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.C_{10}H_{11}SO_3$ + H_2O. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln, leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol.

Hexahydrür $C_{10}H_{14}$. *Darstellung.* Je 4 g Naphtalin werden mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) und $\frac{1}{2}$ g rothem Phosphor 55 Stunden lang auf 245° erhitzt (WREDEN, ZNATOWICZ, *Ж.* 9, 183). — Flüssig. Siedep.: 195—200°; spec. Gew. = 0,952 bei 0°; = 0,934 bei 23° (gegen Wasser von 0°). Absorbirt Sauerstoff aus der Luft. Wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen.

Oktohydrür $C_{10}H_{16}$. *Darstellung.* Wie bei Tetrahydronaphtalin (WREDEN, ZNATOWICZ). — Flüssig. Siedep.: 185—190°. Spec. Gew. = 0,910 bei 0°, = 0,892 bei 22° (gegen Wasser von 0°). Riecht nach Terpentinöl. Absorbirt Sauerstoff aus der Luft.

Dekahydrür $C_{10}H_{18}$. *Darstellung.* Je 4 g Naphtalin werden mit 20 ccm HJ (bei 0° gesättigt) und $\frac{1}{2}$ g rothem Phosphor 36 Stunden lang auf 260° erhitzt (WREDEN, *Ж.* 8, 149). — Flüssig. Siedep.: 173—180°. Spec. Gew. = 0,851 bei 0°, = 0,837 bei 19° (gegen Wasser von 0°). Wird von Salpeterschwefelsäure (1 Vol. rauchende Salpetersäure, 2 Vol. Schwefelsäure), bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen. In der Wärme wirkt rauchende Salpetersäure heftig ein. Alkalische Chamäleonlösung oder Chromsäuregemisch oxydiren zu CO_2 und Essigsäure.

Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$. *Darstellung.* Je 3 g Naphtalin werden mit 45 ccm HJ (bei 0° gesättigt) 48 Stunden lang auf 280° erhitzt (WREDEN, *A.* 187, 164). — Flüssig. Siedep.: 153—158°. Spec. Gew. = 0,802 bei 0°; = 0,788 bei 23° (gegen Wasser von 0°). Riecht wie die Petroleumkohlenwasserstoffe. Wird von Salpeterschwefelsäure, in der Kälte, nicht angegriffen. Bei längerem Stehen mit rauchender Schwefelsäure entweicht SO_2. Brom wirkt in der Kälte nur langsam ein unter Entwicklung von HBr.

Die Haloïdadditionsprodukte des Naphtalins sind nach den Chlor-, resp. Bromsubstitutionsprodukten abgehandelt.

Dichlornaphthydrenglykol $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8(HClO)_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von 3 Thln. Naphtalintetrachlorid mit 100 Thln. Wasser. $C_{10}H_8Cl_4$ + $2H_2O = C_{10}H_8(HClO)_2 + 2HCl$ (GRIMAUX, *Bl.* 18, 207). — Kleine Krystalle (aus wässrigem Alkohol); undeutliche, grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 155—156° (GRIMAUX, *J.* 1872, 423). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 30 Thln. kochendem Wasser; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Destilliren mit Salzsäure in Chlornaphtol und Salzsäure $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_7ClO + HCl + H_2O$.; dabei entstehen zunächst Krystalle von $C_{10}H_9Cl_3O$ (?). Verkohlt gröfstentheils bei der Destillation für sich, indem zugleich etwas Chlornaphtol entsteht. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird alles Chlor als HCl eliminirt und es entsteht Hydronaphtochinon $C_{10}H_8(OH)_2$ (?). Geht beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Phtalsäure über. Wird von Zink und Schwefelsäure glatt in α-Naphtol übergeführt (GRIMAUX, *Bl.* 19, 396).

Diacetat $C_{14}H_{14}Cl_2O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{10}H_8Cl_2$. Blättchen. Schmelzp.: 130—131°. Löslich in Alkohol und Aether (GRIMAUX).

Dibenzoat $C_{24}H_{18}Cl_2O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{10}H_8Cl_2$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 148—150°. Löslich in Alkohol und Aether (GRIMAUX).

Verbindung $C_{10}H_8Cl_2O_2 = C_{10}H_8(ClO)_2$. *Bildung.* Bei 48-stündigem Kochen von Naphtalintetrachlorid mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat oder mit 30 Thln. einer 2-procentigen Salpetersäure (GRIMAUX, *Bl.* 18, 211). — Kleine, hexagonale Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 195—196°. Fast unlöslich in Wasser.

Naphtendichlorhydrin $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8(HClO)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Naphtalin in überschüssige, ziemlich concentrirte Unterchlorigsäurelösung (NEUHOFF, *A.* 136, 342). Man lässt 24 Stunden lang stehen, sättigt dann die Lösung mit NaCl und schüttelt mit Aether aus. — Prismen. Schmilzt in niederer Temperatur. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien sehr leicht zersetzt in HCl und Naphtenalkohol.

Naphtenalkohol $C_{10}H_{12}O_4 = C_{10}H_8(OH)_4$. *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von Naphtendichlorhydrin in wässrigem Alkohol mit (3—4 Mol.) Kali, säuert die filtrirte Lösung mit HCl an, giebt NaCl hinzu und schüttelt mit Aether aus (NEUHOFF). $C_{10}H_8(ClHO)_2 + 2KOH = 2KCl + C_{10}H_8(OH)_4$. — Prismen. Bräunt sich sehr rasch an der Luft. Nicht flüchtig.

:h in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien; akalische Lösung wird durch Blei- und Silberlösung gefällt. Giebt bei der nit sehr verdünnter Salpetersäure Naphtoxalsäure $C_{10}H_8O_6$. Beim Erhitzen tsteht Naphtalin. — $Pb_2.C_{10}H_8O_4$ (bei 100°) Niederschlag; zieht an der Luft

säure $C_{10}H_{12}S_2O_{10}$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Naphtenalkohol in (4 Thln.) UHOFF). — Die Salze sind leicht löslich. Ihre Lösungen färben sich beim roth. — $Ca.C_{10}H_{10}S_2O_{10}$. Prismen.

aphtaline $C_{10}H_7Cl$. 1. α-Monochlornaphtalin. *Bildung.* Beim Be- ı Naphtalinchlorid $C_{10}H_8.Cl_2$ mit alkoholischem Kali (LAURENT, *A.* 8, 13; ıME, *A.* 160, 68). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-Naphtalinsulfonsäure 114, 145), α-Nitronaphtalin (de KONINCK, MARQUART, *B.* 5, 11). Beim Er- mit Chlor gesättigtem α-Nitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 317 u. 927). — . Man leitet (1 Mol.) Chlor durch kochendes Naphtalin und fraktionnirt das MARENKO, *Ж.* 8, 141). — Flüssig. Siedep.: 250—252° (F., S.); 260° (CARIUS); .BERG, *Bl.* 28, 509). Spec. Gew. = 1,2028 bei 6,4° (CARIUS); 1,2025 bei 15° 1,1881 bei 16° (RYMARENKO).

ornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf β-Naphtol ILIN, *Bl.* 25, 258; RYMARENKO, *B.* 9, 663). Beim Erhitzen von Sulfonaphtalid mit PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 25, 256). Durch Austausch von NH_2 gegen Cl im ıin $C_{10}H_7(NH_2)$ (LIEBERMANN, *A.* 183, 270). — *Darstellung.* Man behandelt ɔhtalinsulfonsaures Natrium mit (1 Mol.) PCl_5, giebt nach beendeter Reaktion noch hinzu und destillirt (RYMARENKO). — Voluminöse, perlmutterglänzende Blätter l). Schmelzp.: 56°; Siedep.: 264—266° (cor.) bei 751 mm; spec. Gew. = 6° (R.).

rnaphtaline $C_{10}H_6Cl_2$. 1. $\alpha_1\alpha_2$-(β-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Bei ıitzen zum lebhaften Sieden von Naphtalintetrachlorid (KRAFFT, BECKER, FAUST, SAAME, *A.* 160, 70). Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroform- α-Chlornaphtalin (WIDMANN, *Reverdin, Nölting,* p. 18); bei der Einwirkung säureanhydrid auf Naphtalin (HERMANN, *A.* 151, 81); bei der Einwirkung uf $\alpha_1\alpha_2$-Chlornitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 1187), α-Nitro-α-Naphtol , *B.* 9, 1189). Aus Naphtionsäure $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$: durch Ueberführen Chlornaphtalinsulfosäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 242) oder Bromnaphtalinsulfonsäure 28, 516) und Behandeln dieser Säure mit PCl_5. — Seideglänzende Nadeln l). Schmelzp.: 67—68°; Siedep.: 286—287° bei 740 mm (K., B.). Geht beim Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in Dichlorphtalsäure über (ATTERBERG, *Bl.*

·-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes :alin und Destilliren des Produktes (ATTERBERG, *B.* 9, 317). Beim Erhitzen ·onaphtalin mit PCl_5 (ATTERBERG, *B.* 9, 1188). Aus Nitronaphtalinsulfonsäure ch Addition von SO_3 an α-Nitronaphtalin oder durch Behandeln von α-Naphtalin- mit Salpetersäure) durch Ueberführen derselben in Chlornaphtalinsulfonsäure a dieser Säure mit überschüssigem Phosphorchlorid (CLÈVE, *Bl.* 26, 450). — us Alkohol). Schmelzp.: 107°. Giebt beim Nitriren ein bei 142° schmelzendes ein bei 246° schmelzendes Dinitroderivat.

ζ-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Dinitronaphtalin TERBERG, *B.* 9, 1732). Aus Nitro-γ-Dichlornaphtalin (erhalten durch Nitriren ornaphtalin) durch Austausch von NO_2 gegen Cl (ATTERBERG, *B.* 9, 1730; Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 83°.

·)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtalintetrachlorid schem Kali (FAUST, SAAME, *A.* 160, 69; KRAFFT, BECKER, *B.* 9, 1089). — h. Schmelzp.: 35—36°; Siedep.: 280—282°. Giebt mit Salpeterschwefelsäure schmelzendes Trinitroderivat.

·hlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtalindisulfonsäure üssigem Phosphorchlorid (CLÈVE, *Bl.* 26, 244). — Große Tafeln. Schmelzp.: t löslich in kochendem Alkohol.

)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Aus β-Naphtalindisulfonsäure und PCl_5 26, 245). Aus β-naphtolsulfonsaurem Kalium und (3 Mol.) PCl_5 bei 3, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1483). — Große, monokline Tafeln (aus Aether . Schmelzp.: 135°; Siedep.: 285°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Cl_3, C_6H_6.

)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Durch Behandeln von β-Nitro-β-Naphtalin- (erhalten durch Nitriren von β-Naphtalinsulfonsäure) mit PCl_5 (CLÈVE, Bl.

26, 448). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. Giebt bei der Oxydation mit HNO_3 ein Ge von Chlorphtalsäure und Nitrophtalsäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 499).

8. *β*-?-(Θ-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Aus *δ*-Nitronaphtalin-*β*-Sulfonsäure PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 29, 415). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 61,5°. Sehr leicht l in Alkohol.

9. Dichlornaphtalin. Schmelzp.: 120°. *Bildung.* Beim Erhitzen von 4 $C_{10}H_8.Cl_4$ mit 3 Thln. Ag_2O auf 200° (LEEDS, EVERHART, *Am. Chem.* 2, 211). — dünne Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether.

Trichlornaphtaline $C_{10}H_5Cl_3$. 1. $\alpha_1\beta_1\beta_2$-(*α*-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Behandeln von *α*-Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit alkoholischem Kali (FA SAAME, *A.* 160, 71). — Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 81°. Liefert beim hitzen mit Salpetersäure auf 200° Trichlornitrophtalsäure (WIDMANN, *Bl.* 28, 511).

2. *α*-?-?-(*β*-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor a hitztes *α*-Nitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 926). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schm 90°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

3. *α*-?-?-(*γ*-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor *α*-Nitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 317). Aus Dichlornaphtalin-*α*-Sulfonsäure und (WIDMANN, *B.* 12, 2230). — Prismen. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in koche Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 175° Dichlordinitrophtalsäure

4. $\alpha_1\alpha_2$-α_1-(*δ*-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 *β*-Dinitronaphtalin, Nitro-*γ*-Dichlornaphtalin, *α*-Dinitrochlornaphtalin (Schmelzp.: (ATTERBERG, *B.* 9, 1187), *β*-Dinitrochlornaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 1733), Nitrochlornaphtalin (WIDMANN, *Bl.* 28, 511). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 131° (A., 1733). Leicht löslich in warmem Alkohol oder Eisessig. Giebt bei der Oxydation Salpetersäure Dichlorphtalsäure.

5. *β*-?-?-(*ε*-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Aus Nitro-*η*-Dichlornaphtalin und (CLÈVE, *Bl.* 29, 500). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 65°.

6. *β*-?-*β*-(*ζ*-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Aus Dichlornaphtalinsulfonsäurechlorid (erhalten durch Chloriren von *β*-Naphtalinsulfonsäurechlorid) und PCl_5 (WIDMANN 12, 962). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 56°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, in Benzol. Liefert beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 150° Dichlornitrophtal

Tetrachlornaphtaline $C_{10}H_4Cl_4$. 1. *α*-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Kochen von *α*-Dichlornaphtalin-*α*-Tetrachlorid mit alkoholischem Kali (FAUST, SAA 160, 72); ebenso aus *β*-Dichlornaphtalintetrachlorid und aus *β*-Trichlornaphtalindic (WIDMANN, *Bl.* 28, 511). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 130°. Liefert bei der Oxy mit Salpetersäure Dichlorphtalsäure.

2. *β*-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von *α*-Nitronaphtali Chlor in der Hitze (ATTERBERG, *B.* 9, 318). — Nadeln. Schmelzp.: 194°. In A sehr schwer löslich.

3. *γ*-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Aus *α*-Dichlornaphtalin-b-Tetrachlori alkoholischem Kali (WIDMANN, *Bl.* 28, 512). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 176°. löslich in Alkohol und Essigsäure, leichter in Benzol.

4. *δ*-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholische auf *γ*-Dichlornaphtalintetrachlorid (Schmelzp.: 85°), Trichlornaphtalindichlorid (Sch 93°) oder des öligen Nebenproduktes bei der Darstellung von *γ*-Dichlornaphtalintetra (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1842). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 141°. Schw lich in Alkohol. Liefert bei der Oxydation Dichlornitrophtalsäure (?).

5. *ε*-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Aus Dinitro-*γ*-Dichlornaphtalin un (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1843). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 180°. Schw lich in Alkohol.

Pentachlornaphtaline $C_{10}H_3Cl_5$. 1. *α*-Pentachlornaphtalin. *Bildung.* Erhitzen von Dichlornaphtochinon $C_{10}H_6Cl_2O_2$ mit (2 Mol.) PCl_5 und etwas PO 180—200° (GRAEBE, *A.* 149, 8). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168,5°. D unzersetzt oberhalb 360°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem in Aether. Geht beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 180—200° in Tetr phtalsäure über.

2. *β*-Pentachlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitro-*δ*-Tetr naphtalin mit PCl_5 (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1843). — Nadeln. Schmelzp. Giebt bei der Oxydation Trichlorphtalsäure.

Hexachlornaphtalin $C_{10}H_2Cl_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlorna mit Chlor in der Hitze (LAURENT). — Sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 143°. De unzersetzt. Löslich in 20 Thln. Aether, kaum löslich in Alkohol. Liefert bei der Oxy mit Salpetersäure Perchlornaphtochinon $C_{10}Cl_6O_2$.

ornaphtalin $C_{10}Cl_8$. *Bildung.* Bei anhaltendem Behandeln von Naphtalin zuletzt in Gegenwart von $SbCl_5$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *Bl.* 9, 446). — ne Nadeln. Schmelzp.: 203° (RUOFF, *B.* 9, 1487); Siedep.: 403° (Luftthermo- RTHELOT, JUNGFLEISCH). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Ligroïn und wieriger in Alkohol und Eisessig. 20 ccm einer bei 14° gesättigten Lösung in 5,162 g $C_{10}Cl_8$ (B., J.). Wird Perchlornaphtalin mit Wasserstoff durch ein es Rohr geleitet, so entsteht wieder Naphtalin, neben anderen Körpern. — zen mit Chlorjod, oder besser mit $SbCl_5$, auf 280—300° entstehen CCl_4, C_2Cl_6 ›rbenzol (R.).

'AUST und SAAME (*A.* 160, 73) ist das Endprodukt der Einwirkung von freiem ›rhitzte Chlornaphtaline das **Enneachlordinaphtalin** $C_{20}H_7Cl_9$ (?). Nadeln ›l). Schmelzp.: 156—158°. (Ist vielleicht nur unreines Pentachlornaphtalin).

ıdditionsprodukte. *Darstellung.* Man reibt Naphtalin mit der theoretischen .mchlorat zusammen und formt aus dem angefeuchteten Gemenge Kugeln, die man :säure einträgt. Es werden so Naphtalindichlorid und Tetrachlorid gebildet. Ersteres nd kann durch Abpressen gewonnen werden. Um das in ihm gelöste Tetrachlorid , vermischt man es mit dem doppelten Volumen Aether, giebt Alkohol hinzu und kleinen Mengen Wasser. Dadurch wird zunächst Tetrachlorid gefällt. Man krystallisirt Alkohol um, in der Mutterlauge bleiben Chlornaphtalindi- und -tetrachlorid (E. 11, 735, 1411).

alkoholisches Kali werden die Additionsprodukte derart zerlegt, dass die Hälfte ›erten Haloïds als Haloïdwasserstoff austritt, die andere Hälfte aber in das › Naphtalins eingeht. $C_{10}H_8Cl_2 = C_{10}H_7Cl + HCl$. — $C_{10}H_8Cl_4 = C_{10}H_6Cl_2 +$ $_{10}H_6Br_2.Cl_4 = C_{10}H_4Cl_2Br_2 + 2HCl$.

alindichlorid $C_{10}H_8.Cl_2$. Flüssig. Zersetzt sich schon bei 40—50°, rasch n oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali in HCl und α-Chlornaphtalin *Berz. Jahresb.* 16, 350). Leicht löslich in Alkohol, Ligroïn, Benzol, Eisessig in allen Verhältnissen in Aether.

hlorid $C_{10}H_8.Cl_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von n $CHCl_3$ (SCHWARZER, *B.* 10, 379). — *Darstellung.* Man leitet trocknes Chlor- Glocke, in der sich Schalen mit Naphtalin übereinander geschichtet befinden, ent- igen Produkte durch Auskochen mit Ligroïn $C_{10}H_8.Cl_2$ und etwas $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ und kochenden Alkohol etwas $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$ (LEEDS, EVERHARDT, *Am. Chem.* 2, 208). — mboëder (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 182° (FAUST, SAAME, *A.* 160, 66). Sehr h in kochendem Alkohol, etwas mehr in Aether (LAURENT). Liefert beim ; Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 21, 506). im Behandeln mit alkoholischem Kali in Salzsäure und α-Dichlornaphtalin. kleinen Mengen rasch zum lebhaften Sieden erhitzt, so zerfällt es wesentlich l β-Dichlornaphtalin. Bei mäſsigem Sieden gröſserer Mengen spaltet es sich leinere Mengen von β-Dichlornaphtalin (KRAFFT, BECKER, *B.* 9, 1089). Liefert n mit viel Wasser Dichlornaphthydrenglykol $C_{10}H_8(ClHO)_2$ und beim Kochen sung $C_{10}H_8(ClHO)_2$ und daneben noch einen Körper $C_{10}H_8(ClO)_2$. Beim Er- $_4$ Thln. Silberoxyd auf 200° entstehen ein krystallisirtes Chlornaphtol $C_{10}H_7ClO$ (?) naphtalin (Schmelzp.: 120°) (LEEDS, EVERHARDT, *Am. Chem.* 2, 210).

ıaphtalintetrachloride $C_{10}H_7Cl.Cl_4$. 1. α-Chlornaphtalintetrachlorid. Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Naphtalin (FAUST, SAAME, *A.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Chlor (WIDMANN, *Bl.* 28, 506). ne Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 131,5° (W.). Zerfällt beim Kochen mit r Kalilauge in HCl und α-Trichlornaphtalin. Giebt bei der Oxydation mit re Phtalsäure (W.).

›rnaphtalintetrachlorid. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Chlornaphtalin WIDMANN, *Bl.* 28, 506). — Gelbe, zähe Flüssigkeit. Riecht nach Terpentin. ch in Ligroïn, schwer in Alkohol. Giebt mit alkoholischem Kali ein Trichlor-

rnaphtalintetrachloride $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$. 1. α-Dichlornaphtalin-a-Chlorid. Entsteht, neben dem b-Chlorid, beim Behandel von α-Dichlornaphtalin mit MANN, *Bl.* 28, 506). Durch Waschen mit Ligroïn wird das leichter lösliche ntfernt. — Monokline Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 172° (FAUST, SAAME, . Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Essigsäure und Benzol. Unlöslich in Ligroïn. er Oxydation Dichlorphtalsäure und beim Behandeln mit alkoholischem Kali naphtalin.

orid. *Bildung.* Siehe a-Chlorid. — Schweres Oel. Giebt mit alkoholischem achlornaphtalin (W.).

3. β-Dichlornaphtalintetrachlorid. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor eine Chloroformlösung von β-Dichlornaphtalin (WIDMANN, *Bl.* 28, 506). — Ist dem Sch punkte, der Krystallform und dem Verhalten gegen KOH nach identisch mit α-Di naphtalin α-Tetrachlorid.

4. γ-Dichlornaphtalintetrachlorid. *Darstellung.* Man leitet Chlor in eine lösung von γ-$C_{10}H_6Cl_2$ in Chloroform, unter Abkühlung, entfernt das freie Chlor durch aschelösung und destillirt dann das Chloroform ab. Wenn man die Chloroformlösung vor Behandeln mit K_2CO_3 destillirt, so erhält man hauptsächlich α-Trichlornaphtalindichlorid (A BERG, WIDMANN, *B.* 10, 1841). — Große, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 85°. leicht löslich in warmem Alkohol. Zerfällt bei der Destillation oder beim Behandeln alkoholischem Kali in HCl und δ-Tetrachlornaphtalin.

Trichlornaphtalindichloride $C_{10}H_5Cl_3.Cl_2$. 1. α-Trichlornaphtalindichlorid *Bildung.* Siehe γ-Dichlornaphtalintetrachlorid. — Große Krystalle (aus Alk Schmelzp.: 93°. Zerfällt bei der Destillation oder beim Behandeln mit alkoholi Kali in HCl und δ-Tetrachlornaphtalin.

2. β-Trichlornaphtalindichlorid. Entsteht, neben einem Acetylderivat $C_{12}H_9Cl$ Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von α-Chlornaphtalin (WIDMA *Bl.* 28, 507). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 152°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in CH

Acetylderivat $C_{12}H_9Cl_5O_2 = C_{10}H_6Cl_2(C_2H_3O_2).Cl_3$. Schiefe Prismen. Schm 195°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leicht in Toluol. Verliert Behandeln mit alkoholischem Kali 3 Atome Chlor, aus der Lösung wird aber d Wasser nichts gefällt.

Bromnaphtaline $C_{10}H_7Br$. 1. α-Bromnaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirk von Brom auf Naphtalin (LAURENT; WAHLFORSS, *Z.* 1865, 3). Bei der Einwirkung Brom auf Quecksilbernaphtyl (OTTO, *A.* 147, 175). Aus gebromtem Naphtylamin Elimination der NH_2-Gruppe (ROTHER, *B.* 4, 851). Beim Erhitzen von Naphtalin Bromcyan auf 250° (MERZ, WEITH, *B.* 10, 756). — *Darstellung.* Man löst Naphtalin CS_2 und setzt allmählich (2 At.) Brom hinzu (GLASER, *A.* 135, 41). — Flüssig. Siedet zersetzt bei 277° (W.). Spec. Gew. = 1,503 bei 12° (W.), = 1,555 (bei ?) (G.). In j Verhältniss mischbar mit absol. Alkohol, Aether, Benzol. Wird, in alkoholischer Lö von Natriumamalgam in Naphtalin zurückgeführt. Alkoholisches Kali ist ohne wirkung. Bei der Oxydation durch CrO_3 und Essigsäure entsteht Phtalsäure (BEIL KURBATOW, *A.* 202, 216).

2. β-Bromnaphtalin. *Bildung.* Aus β-Naphtylamin durch Austausch von gegen Brom (LIEBERMANN, *A.* 183, 268). — Blättchen. Schmelzp.: 68°. Leicht lö in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Dibromnaphtaline $C_{10}H_6Br_2$. 1. α-($\alpha_1\beta_2$)Dibromnaphtalin. *Bildung.* steht in kleiner Menge, neben β-Dibromnaphtalin, durch Bromiren von Naphtalin (JOL *Bl.* 28, 508; GLASER, *A.* 135, 43). Aus zweifach-gebromtem Naphtylamin und Salpet äther (MELDOLA, *B.* 12, 1963). — Nadeln. Schmelzp.: 60,5—61° (J.), 64° (M.); (GUARESCHI, *B.* 10, 294).

2. β-($\alpha_1\alpha_4$)Dibromnaphtalin. *Bildung.* Beim Bromiren von Naphtalin (GLAS Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Brom auf α-Nitronaphtalin (GUARESC *B.* 10, 294). Aus Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 85°) und PBr_5, aus α-Bromnaphtal sulfonsäure und PBr_5, aus Naphtionsäure $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ durch Austausch von N gegen Br und Behandeln der gebildeten Bromosulfonsäure mit PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 51 — Lange Nadeln. Schmelzp.: 81°. Giebt ein bei 116,5° schmelzendes Nitroderivat.

3. γ-(α_1-α_2-)Dibromnaphtalin. *Bildung.* Entsteht, neben η-$C_{10}H_6Br_2$, bei Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von α-Naphtalinsulfonsäure (DAR STAEDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 303). Aus α-Dinitronaphtalin oder Brom-α-Naphtal sulfonsäure und PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 514). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 126—1 (D., W.); 129° (J.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4. δ-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Aus α-Naphtalindisulfonsäure und PBr_5 (JOL *Bl.* 28, 517). — Dünne Tafeln. Schmelzp.: 140,5°.

5. ε-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Aus der Sulfonsäure des α-Bromnaphtalins PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 516). — Schmelzp.: 159,5°.

6. η-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Entsteht, neben γ-Dibromnaphtalin, beim Brom von α-Naphtalinsulfonsäure (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 304). — Nad Schmelzp.: 76—77°. Siedet unzersetzt.

Tribromnaphtaline $C_{10}H_5Br_3$. 1. α-Tribromnaphtalin. *Bildung.* Beim Brom von Naphtalin; aus Dibromnaphtalindibromid und alkoholischem Kali (LAURENT; GLA *A.* 135, 43). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alk und Aether.

.-α_1-)Tribromnaphtalin. Aus α-Dibromnitronaphtalin (Schmelzp.: 116,5°) [OLIN, *Bl.* 28, 515). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol.
romnaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln der zweifach-gebromten β-Naphsäure mit PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 517). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 86,5°.

romnaphtalin $C_{10}H_4Br_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Dibromnaphtalin uf 60—70° (GLASER, *A.* 135, 44). Durch Destillation von Dibromnaphtalin- (LAURENT). — Nadeln, die radial von einem Punkte ausgehen (aus Benzol). ch in Aether, kaum löslich in Alkohol, leicht in kochendem Benzol. Destillirt

romnaphtalin $C_{10}H_3Br_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Tetrabromnaphtalin Rohr auf 150° (GLASER). — Krystallkörner (aus Benzol). Unlöslich in Alkohol, löslich in Aether, löslich in heißem Benzol. Unzersetzt flüchtig.

romnaphtalin $C_{10}H_2Br_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pentabromnaphtalin und etwas Jod auf 350° (GESSNER, *B.* 9, 1510). — Feine Nadeln. Schmelzp.: Unzersetzt flüchtig. Mäßig löslich in heißem Benzol, Toluol, $CHCl_3$ und löslich in Alkohol und Aether.

ionsprodukte. **Dibromnaphtalintetrabromid** $C_{10}H_6Br_6$. *Bildung.* Entr wenn Naphtalin mit überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur t (GLASER, *A.* 135, 48). — Rhombische Säulen (aus CS_2). Zerfällt bei der und leichter beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in HBr und Tetrabrom- Giebt bei der Oxydation Dibromphtalsäure.
AURENT (*Gm.* 7, 34) sind folgende Verbindungen dargestellt. $C_{10}H_5Br_5$. che Nadeln. — $C_{10}H_5Br_7$. *Bildung.* Entsteht beim anhaltenden Behandeln lin mit überschüssigem Brom in der Wärme und zuletzt an der Sonne. — ılen. Sehr wenig löslich in Aether.

hlorbromnaphtalin $C_{10}H_6ClBr$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 ılorid der Bromnaphtalinsulfonsäure (erhalten aus α_1-α_2-Nitronaphtalinsulırch Austausch von NO_2 gegen Br) (CLÈVE, *Bl.* 26, 540). — Nadeln. 115°.

und SAAME (*A.* 160, 69) versetzten α- resp. β-Dichlornaphtalin mit 4 At. n 24 Stunden stehen und erhitzten dann das Produkt mit alkoholischem Kali. n 2 isomere

hlortribromdinaphtaline $C_{20}H_9Cl_4Br_3$. 1. α-$C_{20}H_9Cl_4Br_3$. *Darstellung.* Aus und Brom. — Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 74—76°.
Cl_4Br_3. *Darstellung.* Aus β-$C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Aehnelt ganz der α-Ver- Schmelzp.: 71—73°.
NT hat folgende Chlorbromderivate dargestellt:

rbromnaphtalin $C_{10}H_5Cl_2Br$. *Darstellung.* Aus $C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — ln. Schmelzp.: gegen 80°. Unzersetzt destillirbar. Ziemlich löslich in Alkohol, ther.

rdibromnaphtaline $C_{10}H_4Cl_2Br_2$. 1. α-Modifikation. *Bildung.* Aus $C_{10}H_6Cl_2$ — Kleine trikline Säulen. Unzersetzt flüchtig. Kaum löslich in Alkohol

ifikation. *Bildung.* Durch Chloriren von $C_{10}H_6Br_2$. — Kleine trikline Aether). Kaum löslich in Aether und siedendem Alkohol.

orbromnaphtaline $C_{10}H_4Cl_3Br$. 1. α-Modifikation. *Darstellung.* Durch ines Gemisches von Trichlornaphtalin und Brom an die Sonne. — Sechsseitige

ifikation. *Darstellung.* Man leitet über Dibromnaphtalin Chlorgas und be- Produkt mit alkoholischem Kali. — Krystalle. Kaum löslich in Alkohol, ziemin Aether.
lifikation. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{10}H_5Cl_3$, bei der Destillation von . — Schiefe Säulen. Sehr wenig löslich in Weingeist und in siedendem Aether.

ordibromnaphtaline $C_{10}H_3Cl_3Br_2$. 1. α-Modifikation. *Bildung.* Beim Ben $C_{10}H_5Br_2Cl_5$ mit alkoholischem Kali. — Kleine trikline Säulen (aus Aether). flüchtig.
lifikation. *Bildung.* Beim Aussetzen eines Gemenges von Naphtalin- l und Brom an die Sonne. — Pulver, fast unlöslich in Aether.
ionsprodukte (LAURENT). **Chlorbromnaphtalintetrabromid** $C_{10}H_6ClBr_5$ Br.Br_4. *Darstellung.* Durch Behandeln von Chlornaphtalin mit Brom. — Trikline chmelzp.: 110°.

Bromnaphtalindichlorid $C_{10}H_7Br.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von C Bromnaphtalin. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 165°.

Dichlornaphtalintetrabromid $C_{10}H_6Cl_2.Br_4$. *Bildung.* Aus Dichlorna und Brom. — Kleine Krystalle. Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether.

Naphtalintrichlorbromid $C_{10}H_8.Cl_3Br$. *Bildung.* Beim Behandeln von talintetrachlorid mit Brom. — Schiefe rhombische Prismen (L., *J.* 1850, 498).

Dibromnaphtalintetrachlorid $C_{10}H_6Br_2.Cl_4$. *Bildung.* Aus Dibromna und Chlor. — Lange monokline Säulen. Sehr wenig löslich in Alkohol und Schmelzp.: 155°.

Chlordibromnaphtalintetrachlorid $C_{10}H_5ClBr_2.Cl_4$. *Bildung.* Beim Be von $C_{10}H_6Br_2.Cl_4$ mit Chlor. — Trikline Säulen. Schmelzp.: 150°. Sehr wenig in Aether.

Jodnaphtaline $C_{10}H_7J$. 1. α-Jodnaphtalin. *Bildung.* Beim Eintrag (4 At.) Jod in eine Lösung von Quecksilbernaphtyl in $CS_2.Hg(C_{10}H_7)_2 + J_4 =$ $+ HgJ_2$ (OTTO, *A.* 147, 173). — Dickes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. unzersetzt über 300°. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, CS_2, Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160° entsteht etwas Naphtalin.

2. β-Jodnaphtalin *Darstellung.* Aus β-Naphtylamin mit HNO_2 u. s. w. SON, *B.* 14, 804). — Blättchen. Schmelzp.: 54,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Zinkäthyl bei 10 angegriffen. Mit Aethyljodid und Natrium entstehen bei 110° Naphtalin und naphtalin (?).

Nitrosonaphtalin $C_{10}H_7.NO$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung vo in CS_2 in Quecksilbernaphtyl, das in viel CS_2 gelöst ist. $Hg(C_{10}H_7)_2 + NOBr = Hg.$ $+ C_{10}H_7(NO)$ (BAEYER, *B.* 7, 1639). — Gelbe, körnige Krystalle. Schmelzp.: 89° (l 8, 615). Zersetzt sich bei 134° unter Gasentwickelung. Mit Wasserdämpfen Wird von Alkalien und Säuren beim Erwärmen zersetzt. Verbindet sich mit A

α-Nitronaphtalin $C_{10}H_7.NO_2$. *Bildung.* Ist das einzige Mononitroprodu bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin entsteht (BEILSTEIN, KU *A.* 169, 83). Aus α-Dinitronaphtalin durch Austausch von einer Nitrogrupp Wasserstoff (B., K.). Aus nitrirtem Naphtylamin durch Elimination der NH_2 (LIEBERMANN, *A.* 183, 235). — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von 1 Thl. mit 5—6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) mehrere Tage in der Kälte stehe 78, 32). Dann filtrirt man ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Das rohe Nitronapht mit wenig kaltem Alkohol angerieben und dann in kaltem Schwefelkohlenstoff gelöst. D Lösung destillirt man ab, löst den Rückstand (wenn sich nämlich dadurch noch Dinitro abscheiden lässt) noch einmal in möglichst wenig CS_2, destillirt die Lösung ab und kr den Rückstand aus Alkohol um (B., K.). — Lange, gelbe, glänzende, feine Nadeln. S 58,5° (B., K.); 61° (AGUIAR, *B.* 5, 370). Siedep.: 304° (de KONINCK, MARQUAR 12). Spec. Gew. = 1,331 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). — 100 Thle. Alkol 87,5%) lösen bei 15° 2,81 Thle. (B., K.). Wird von einer eisessigsauren Lösung v zu ν-Nitrophtalsäure und deren Aldehyd (?) oxydirt. Geht beim Erhitzen mit α-Chlornaphtalin über. Chlor, in geschmolzenes Naphtalin geleitet, erzeugt α- γ-$C_{10}H_6Cl_2$, β-$C_{10}H_5Cl_3$, γ-$C_{10}H_5Cl_3$, β-$C_{10}H_4Cl_4$ (ATTERBERG, *B.* 9, 316, 926) Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 195° werden Bromnaphtalin, Dibromnapht und Brom gebildet. $C_{10}H_7NO_2 + 2HBr = C_{10}H_7Br + Br + H_2O + NO$ (BAU *B.* 4, 926).

Dinitronaphtaline $C_{10}H_6(NO_2)_2$. 1. α-(α_1-α_2)-Dinitronaphtalin. *Bildun* steht, neben β-$C_{10}H_6(NO_2)_2$, beim Nitriren von Naphtalin. — *Darstellung.* Man 100 g Naphtalin mit 300 ccm roher Salpetersäure, lässt 24 Stunden kalt stehen, giebt ccm Vitriolöl hinzu und erhitzt 1 Tag lang auf dem Wasserbade. Die ausgeschiedene M reibt man, wäscht sie mit Wasser und entzieht Spuren beigemengten Mononitronaphtali Auskochen mit wenig CS_2. Das Ungelöste wäscht man mit kaltem Aceton und wiederholt mit Aceton auf, bis der Schmelzpunkt auf 210—212° gestiegen ist. Dadu alles β-Dinitronaphtalin entfernt. Das ungelöste α-Dinitronaphtalin krystallisirt man au dem Xylol um (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 219). — Sechsseitige Nadeln (aus Schmelzp.: 211° (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 556; B., K.), 216° (AGUIAR, *B.* 5, 372 wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; fast unlöslich in CS_2 und i roher Salpetersäure. Schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in kochendem beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 150° ν-Nit säure, (s-)m-Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure (B., K.). Bei der Einwirkung v entsteht γ-$C_{10}H_6Cl_2$.

phtocyaminsäure $C_{28}H_{18}N_8O_9$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich beim von (α?) Dinitronaphtalin mit Cyankaliumlösung ab. $2C_{10}H_6(NO_2)_2 + 12CNH +$ = $C_{28}H_{18}N_8O_9 + 4CO_2 + 8NH_3$ (MÜHLHÄUSER, *A.* 141, 214). — *Darstellung.* Man t 3 g Dinitronaphtalin mit 38 g Weingeist, giebt die Lösung von 6 g (LIEBIG'schem) ium in 57 g Wasser hinzu und kocht, bis die Lösung blaugrün wird. Man decantirt e Lösung, lässt 12 Stunden stehen und reinigt das ausgeschiedene Kaliumsalz durch ltes Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit K_2CO_3. Es wird schliefslich mit Aether n. — Die freie Säure, durch Fällen des Kaliumsalzes mit HCl bereitet, ist eine e, glänzende Masse. Sie ist unlöslich in Aether, äufserst wenig löslich in Wasser, in Alkohol und leicht in Fuselöl (mit dunkelrothbrauner Farbe). Sie wird durch ngsten Mengen Basen grün bis blau gefärbt.

$_{28}H_{17}N_8O_9 + H_2O$. Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Etwas löslich in kaltem leicht in heifsem Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe. Verpufft beim Erhitzen. elt beim Kochen mit Kalilauge NH_3. — $Ba(C_{28}H_{17}N_8O_9)_2$ (bei 100°). Tief dunkelblauer hlag, mit kupferrothem Glanze. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, heifsem Alkohol. — $Ag.C_{28}H_{17}N_8O_9$. Bronzeglänzende Masse. Unlöslich in Wasser ohol.

)initronaphtalin. *Bildung.* Beim Nitriren von Naphtalin (DARMSTÄDTER, HAUS, *A.* 152, 301). — *Darstellung.* Siehe α-Dinitronaphtalin. Zur Trennung beigemengtem α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ benutzt man Chloroform (D., W.), Benzol (AGUIAR, *B.* Eisessig (AGUIAR, *B.* 5, 372), Aceton (BEILSTEIN, KURBATOW). In allen diesen Lösungs- ist das β-Derivat leichter löslich als das α-Derivat. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: GUIAR). Es lösen bei 19° 100 Thle. Chloroform: 1,096 Thle., — 100 Thle. (von 88%) 0,1886 Thle., — 100 Thle. Benzol (C_6H_6) 0,72 Thle. (BEILSTEIN, ERG, *A.* 169, 86). Giebt beim Behandeln mit PCl_5 wenig ζ-Dichlornaphtalin BERG, *B.* 9, 1732) und hauptsächlich δ-Tetrachlornaphtalin (A., *B.* 9, 1186). beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 150° Dinitrophtalsäure, (s-)m-Dinitro- äure und Pikrinsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202. 224).

(αβ-)Dinitronaphtalin. *Bildung.* Aus zweifach nitrirtem α-Naphtylamin limination der NH_2-Gruppe (LIEBERMANN, *A.* 183, 274). — Hellgelbe Nädelchen kohol). Schmelzp.: 144°. Sublimirt leicht in kleinen Nadeln.

initronaphtaline $C_{10}H_5(NO_2)_3$. 1. α-Trinitronaphtalin. *Bildung.* Beim von α-Dinitronaphtalin (AGUIAR, *B.* 5, 372). — *Darstellung.* Man kocht 8 Stunden g α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit 200—250 g Salpetersäure (von 45° Baumé), fällt mit Wasser und irt den getrockneten Niederschlag aus 20 g kochendem Eisessig und dann noch aus 0 g Chloroform um (AGUIAR, *B.* 5, 897). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 122°. löslich in Eisessig, $CHCl_3$, Alkohol. Krystallisirt aus Alkohol in sägeförmigen l.

Trinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Nitriren von β-Dinitronaphtalin (LAU- *A.* 41, 98; AGUIAR, *B.* 5, 375). Beim Behandeln von Trinitro-α-Naphtylamin oder -β-Naphtylamin mit Aethylnitrit (STÄDEL, *B.* 14, 901). — *Darstellung.* Man in Gemisch von 1 Thl. β-$C_{10}H_6(NO_2)_2$, 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. 5 Min. in gelindem Sieden, giefst die Lösung in Schnee, wäscht den Niederschlag her und krystallisirt ihn aus heifser, roher Salpetersäure um (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.*). AGUIAR (*B.* 5, 905) krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. — Monokline le (L.; A.). Schmelzp.: 213° (B., K.), 218° (A.). 100 ccm Alkohol (von 88%) lösen 0,046 g (L., A.). Sehr wenig löslich in Aether und $CHCl_3$.

Trinitronaphtalin. *Darstellung.* Durch kurzes Kochen von 1 Thl. α-Dinitro- n mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. Vitriolöl (BEILSTEIN, KUHLBERG, 97). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus roher säure um. — Glänzende, hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 147° (B., K.); 154° (AGUIAR, 3). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 95,06 Thln. Benzol (C_6H_6); — in 156,6 Thln. $CHCl_3$; — 3 Thln. Aether; — in 894,1 Thln. Alkohol (von 90%); — in 4017 Thln. CS_2; — in Thln. Ligroïn (Siedep.: 100°).

tranitronaphtaline $C_{10}H_4(NO_2)_4$. 1. α-Tetranitronaphtalin. *Bildung.* Beim n von α-Dinitronaphtalin (AGUIAR, *B.* 5, 374). — *Darstellung.* Man kocht einige lang 1 Thl. α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. rauchender säure, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (BEILSTEIN, ERG, *A.* 169, 99). — Rhombische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 259° (*A.*). hwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in kaltem Alkohol. rt heftig beim Erhitzen.

Tetranitronaphtalin. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Trinitronaphtalin mit der Salpetersäure im Rohr auf 100° (LAUTEMANN, AGUIAR, *Bl.* 3, 261). —

Sehr lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Explodirt heftig bei raschem Erhitzen.

$\alpha_1\alpha_2$-**Chlornitronaphtalin** $C_{10}H_6Cl(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in der Kälte (ATTERBERG, *B.* 9, — Aeufserst feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Giebt mit PCl_5 β-chlornaphtalin.

Chlordinitronaphtaline $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$. 1. α-($\alpha_1\alpha_2$-α_1-)Chlordinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = in der Kälte (ATTERBERG, *B.* 9, 927; FAUST, SAAME, *A.* 160, 68). — Lange, Nadeln. Schmelzp.: 106°. Giebt beim Behandeln mit PCl_5 δ-Trichlornaphtalin.

2. β-($\alpha_1\alpha_2$-α_2-)Chlordinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Chlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (ATTERBERG, *B.* 9, 928). — Blassgelbe, Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Dichlornitronaphtaline $C_{10}H_5Cl_2(NO_2)$. 1. β-($\alpha_1\alpha_2$-α_1-)Dichlornitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (WIDMANN, *Bl.* 28, 509). — Schmelzp.: 92°. Giebt mit PCl_5 δ-$C_{10}H_5Cl_3$.

2. γ-($\alpha_1\alpha_2$-α_2-)Dichlornitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von γ-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ATTERBERG, *B.* 9, 928). — Kurze, schwefelgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in Alkohol. Giebt mit PCl_5 δ-$C_{10}H_5Cl_3$.

3. η-Dichlornitronaphtalin. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von η-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 499). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 119°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol und Eisessig.

Dichlordinitronaphtaline $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$. 1. β-Dichlordinitronaphtalin. *Bildung.* Durch Vermischen einer eisessigsauren Lösung von β-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (WIDMANN, *Bl.* 28, 510). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

2. γ-Dichlordinitronaphtalin. *Bildung.* Durch Behandeln von γ-Dichlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (ATTERBERG, *B.* 9, 1730). — Hellgelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 246°. Sehr schwer löslich, sogar in Eisessig.

α-**Dichlortrinitronaphtalin** $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Dichlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (WIDMANN, *Bl.* 28, 509). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 178°. Löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Eisessig, wenig löslich in Alkohol.

Trichlordinitrodinaphtalin (?) $C_{20}H_7Cl_7(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von $C_{20}H_9Cl_7$ in rauchende Salpetersäure (FAUST, SAAME, *A.* 160, 72). — Gelbliche Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 104—106°.

δ-**Tetrachlornitronaphtalin** $C_{10}H_3Cl_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von δ-Tetrachlornaphtalin mit conc. Salpetersäure (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1843). — Grofse, rhombische Tafeln (aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Giebt mit PCl_5 Pentachlortoluol.

Bromnitronaphtaline $C_{10}H_6Br(NO_2)$. 1. $\alpha_1\alpha_2$-Bromnitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Bromnaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 85°. Giebt mit PBr_5 β-$C_{10}H_6Br_2$.

2. α-Brom-β-Nitronaphtalin. *Bildung.* Aus nitrirtem Bromnaphtylamin durch Elimination der NH_2-Gruppe (LIEBERMANN, *A.* 183, 262). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 131—132°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Zwei isomere Bromnitronaphtaline (Schmelzp.: 100—122°) erhielt GUARESCHI (*B.* 10, 294) bei der Einwirkung von Brom auf Nitronaphtalin.

Bromdinitronaphtaline $C_{10}H_5Br(NO_2)_2$. 1. α-Bromdinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Auflösen von α-Bromnaphtalin in kalter, rauchender Salpetersäure (LABHARDT, *B.* 12, 679). — Nadeln. Schmelzp.: 169,5°.

2. Bromdinitronaphtalin entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf β-Dibromnaphtalin (GUARESCHI).

α-**Bromtrinitronaphtalin** $C_{10}H_4Br(NO_2)_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Bromnaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (LABHARDT, *B.* 12, 679). — Schmelzp. 184,5°.

β-**Dibromnitronaphtalin** $C_{10}H_5Br_2(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln des β-Dibromnaphtalins mit Salpetersäure (spec. Gew, = 1,4) in der Kälte (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 116,5.

Amidonaphtaline $C_{10}H_9N = C_{10}H_7.NH_2$. 1. α-Naphtylamin (Naphtalidin). *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Nitronaphtalin (ZININ, *A.* 44, 283). — *Darstellung.*

Reduktion wird am besten mit Essigsäure und Eisenfeile vorgenommen (BÉCHAMP, *A.* 92, und die Base durch Destillation gereinigt (SCHIFF, *J.* 1857, 389; BALLO, *B.* 3, 674).

Feine, flache Nadeln. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 300° (Z.). Riecht unangenehm. Fast löslich in Waser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt nicht alkalisch. Krystallisirt sehr schön aus Anilin (BALLO, *B.* 3, 289). Die Salze des Naphtylamins krystallisiren gut. In ihrer wässrigen Lösung erzeugen Oxydationsmittel: Eisenchlorid, Silbernitrat, Goldchlorid (PIRIA, *A.* 78, 64), Platinchlorid, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$ und CrO_3 (SCHIFF, *A.* 101, 92) einen azurblauen Niederschlag von Oxynaphtamin (Naphtameïn) $C_{10}H_9NO$ (SCHIFF), der bald purpurfarbig wird. Derselbe ist amorph, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 (SCHIFF, *A.* 129, 255), indifferent und wird durch SO_2 nicht verändert. Beim Kochen von Naphtylamin mit Chromsäuregemisch entstehen Naphtochinon, Phtalsäure und ein brauner, unlöslicher Körper (REVERDIN, NÖLTING, *B.* 12, 2306). Beim Erhitzen mit Holzgeist und $ZnCl_2$ auf 180—200° wird wesentlich Methyl-α-Naphtyläther $CH_3.OC_{10}H_7$ gebildet; Weingeist, anstatt des Holzgeistes angewendet, liefert aber nur sehr wenig Aethylnaphtyläther (HANTZSCH, *B.* 13, 1347).

Reaktion auf Naphtylamin. Die Lösung von Naphtylamin in Alkohol oder Essig wird auf Zusatz von wenig salpetrigsäurehaltigem Alkohol gelb. Auf Zusatz von HCl zu dieser Lösung entsteht eine rothe Färbung, die bei Gegenwart gröfserer Mengen Säure intensiv violett — bis fuchsinroth ist (Unterschied von β-Naphtylamin) (LIEBERMANN, *A.* 183, 265; vrgl. SCHIFF, *A.* 129, 256).

Salze: ZININ. — $C_{10}H_9N.HCl$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sublimirbar. — $C_{10}H_9N.HBr$ (SCHIFF, *A.* 101, 91). — $(C_{10}H_9N)_2.H_2SO_4$. Silberglänzende Schuppen. Hält $2H_2O$ (WILLM, SCHÜTZENBERGER, *J.* 1858, 357). — Neutrales Oxalat $(C_{10}H_9N)_2.C_2H_2O_4$. Schmale, glänzende Blättchen. — Dioxalat $C_{10}H_9N.C_2H_2O_4$. Kleine Warzen. Liefert bei der trocknen Destillation Oxalnaphtalid $(C_{10}H_7NH)_2.C_2O_2$ und Formonaphtalid $C_{10}H_7.NH(CHO)$. — $(C_{10}H_9N.HCN)_2.Pt(CN)_2$. Rauchgraue, glasglänzende, rhombische Krystalle (SCHOLZ, *M.* 1, 905).

2. **β-Naphtylamin.** *Bildung.* Beim Behandeln von α-Brom-β-Nitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 264). Beim Erhitzen von β-Naphtol mit trocknem Chlorzinkammoniak auf 200—210° (MERTZ, WEITH, *B.* 13, 1300). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in stark erhitztes β-Naphtol (GRAEBE, *B.* 13, 1850). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 112°. Geruchlos. Giebt mit Eisenchlorid, CrO_3 u. s. w. keine Färbungen.

Salze: LIEBERMANN. — $C_{10}H_9N.HCl$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_9N.HNO_3$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (JACOBSON, *B.* 14, 803). — $(C_{10}H_9N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. In Wasser viel schwerer löslich als das Salz von α-Naphtylamin. — Das Pikrat krystallisirt in langen, gelben Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Leicht löslich in Alkohol.

Substitutionsprodukte der Naphtylamine. Chlornaphtylamine $C_{10}H_6Cl.NH_2$. 1. $\alpha_1\alpha_2$-Chlornaphtylamin. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Chlornitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 10, 548). — Riecht wie α-Naphtylamin. Schmelzp.: 85—86°. Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_{10}H_8ClN.HCl$.

2. α_1-α_1-Chlornaphtylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von γ-Dichlornitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure (ATTERBERG, *B.* 9, 1730). — Wird aus dem Salzen durch NH_3 in flockigen Massen gefällt. Schmelzp.: 93—94°. Geruchlos. Giebt mit Eisenchlorid eine graugrüne Färbung und dann Fällung. Giebt beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Salzsäure ζ-Dichlornaphtalin (ATTERBERG, *B.* 10, 548). — $C_{10}H_8ClN.HCl + H_2O$. Lange Prismen. — $C_{10}H_8ClN.HCl + SnCl_2$. Grofse Blätter, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_8ClN.H_2SO_4$. Längliche Blätter.

Bei der Reduktion von α-Nitronaphtylamin mit Zinn und Salzsäure entsteht, neben Naphtylamin, ein Chlornaphtylamin, das sich auch beim Stehen von α-Naphtylamin mit Zinnchlorid, an der Luft, bildet (SEIDLER, *B.* 11, 1201). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Geruchlos.

Dichlornaphtylamine $C_{10}H_5Cl_2.NH_2$. 1. β-Dichlornaphtylamin. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Dichlornitronaphtalin (Schmelzp.: 68°) (WIDMANN, *Bl.* 28, 510). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. — $C_{10}H_7Cl_2N.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_7Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $C_{10}H_7Cl_2N.H_2SO_4$. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser.

2. η-Dichlornaphtylamin *Bildung.* Bei der Reduktion von η-Dichlornitronaphtalin (CLÈVE, *Bl.* 29, 500). — Nadeln. Schmelzp.: 94 (?). Riecht unangenehm. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{10}H_7Cl_2N.HCl$. Dünne Krystalle, sehr wenig löslich in Wasser.

Bromnaphtylamine $C_{10}H_6Br.NH_2$. 1. $\alpha_1\alpha_2$-Brom-(α-)Naphtylamin. **Bildung.**

Beim Bromiren von Acet-α-Naphtalid und Zerlegen des gebildeten Acetbromnapht $C_{10}H_6Br.NH(C_2H_3O)$ durch sehr conc. Kalilauge (ROTHER, *B.* 4, 850). — Warzen von widerlichem Geruch. Schmelzp.: 94°. Die Salze krystallisiren gut. Giebt mit Ae nitrit α-Bromnaphtalin. Geht durch Bromiren in Dibromnaphtylamin über.

2. Brom-β-Naphtylamin. *Darstellung.* Durch Zerlegen von Acetbrom-β-Naph mit Kali (COSINER, *B.* 14, 59). — Kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schme 63°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, weniger leicht in Aether, schwer in hei Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verbindet sich nicht mit Säuren (Unterschied Brom-α-Naphtylamin).

Dibromnaphtylamin $C_{10}H_5Br_2(NH_2)$ (NH_2 : Br : Br = 1 : 2[1] : 4[1]). *Bildung.* D Erhitzen von Dibromacetnaphtalid $C_{10}H_5Br_2.NH(C_2H_3O)$ mit starker Natronlauge 140—150° (MELDOLA, *B.* 12, 1961). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. L löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn. In der eisessigsauren Lösung Base entsteht, auf Zusatz einer Lösung von CrO_3 in Eisessig, eine bald verschwind indigblaue Färbung. Giebt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Phtalsäure. von Aethylnitrit in $\alpha_1\beta_2$-Dibromnaphtalin übergeführt.

Nitrosonaphtylamine $C_{10}H_6(NO).NH_2$. 1. Ninaphtylamin. *Bildung.* Bei n stündigem Durchleiten von H_2S durch eine kochende alkoholische Lösung von α-(?)Di naphtalin (WOOD, *A.* 113, 98). — Dunkelcarminrothe, verfilzte kleine Nadeln (aus rigem Alkohol). Zersetzt sich theilweise bei 100°. Schwer löslich in siedendem W äufserst leicht in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_8N_2O.HCl)_2$ Ziemlich lösilche, gelbbraune Nadeln. — $(C_{10}H_8N_2O)_2.H_2SO_4$. Schuppen.

2. Nitrosonaphtylin. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsa Naphtylamin mit Kaliumnitrit; beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α(?)-Di naphtalin mit Zink und Salzsäure (PERKIN, CHURCH, *J.* 1856, 608). — Kleine, d Krystalle mit grünlichem Metallglanz (aus Alkohol). Sublimirt zum Theil unze Löslich in Alkohol mit intensiv rother Farbe; wird daraus durch Wasser als scha rother Niederschlag erhalten. Unlöslich in verdünnten Säuren. Färbt Leinewand Baumwolle orangefarben.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser angefeuchtetes Naphtyl nitrat und Erhitzen des Produktes zum Kochen erhielt GANAHL (*A.* 99, 240) ein br Pulver $C_9H_6N_2O_4$, das aus Alkohol in röthlichbraunen Nadeln krystallisirte. Der K war löslich in Aether, verpuffte nicht beim Erhitzen und verhielt sich wie eine Färbte Haut und Gewebe gelb. — $Ag.C_9H_5N_2O_4$.

Nitronaphtylamine $C_{10}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).NH_2$. 1. α-($\alpha_1\alpha_2$)-Nitronaphtyl *Bildung.* Beim Kochen von 4 Thln. α-Nitroacetnaphtalid mit 1—1¼ Thl. Kali Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 232). — Dünne, orangefarbene Nadeln (aus Alk Schmelzp.: 191°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol. Löst sich bein wärmen in Säuren etwas leichter als in Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten ändert aus. Giebt mit Aethylnitrit α-Nitronaphtalin. Zerfällt beim Kochen mit lauge in NH_3 und α-Nitronaphtol.

2. β-Nitronaphtylamin. *Bildung.* Beim Kochen von β-Nitroacetnaphtali alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN). — Gleicht dem α-Nitronaphtylamin und is in Alkohol leichter löslich. Schmelzp.: 158°. Zerfällt beim Kochen mit Kali in und β-Nitronaphtol.

3. α_1-α_2-Nitronaphtylamin. *Bildung.* Bei partieller Reduktion von α-Di naphtalin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 87). — *Darstellung.* Man übergiefst α-$C_{10}H_6$ mit Alkohol und etwas Ammoniak und leitet so lange H_2S ein, bis 3 Mol. Schwefelwas aufgenommen sind. Dann fällt man mit Wasser, zieht den Niederschlag mit verd. Salzsäu fällt die Lösung mit NH_3 und bindet die freie Base an Schwefelsäure.

Kleine, rothe, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118—119°. Gieb Aethylnitrit α-Nitronaphtalin. — $[C_{10}H_6(NO_2).NH_2]_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, glänzende N Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

4. α-Nitro-β-Naphtylamin. *Darstellung.* Man kocht ½ Stunde lang eine alkoh Lösung von 4 Thln. Nitro-β-Acetnaphtalid mit einer alkoholischen Lösung von 1 Thl. Ka fällt dann mit Wasser (JACOBSON, *B.* 14, 1792). — Lange, orangegelbe, glänzende N Schmelzp.: 126—127°. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, in Alkohol. Liefert mit Aethylnitrit α-Nitronaphtalin.

Dinitronaphtylamin $C_{10}H_7N_3O_4 = C_{10}H_5(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Er von Dinitroacetnaphtalid (LIEBERMANN, *A.* 183, 274) oder von Dinitrobenzonap (EBELL, *B.* 8, 564) mit alkoholischem Ammoniak auf 140—160°. — Citronengelbe N (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Wenig löslich in kochendem Wasser, unlöslich in k

ich in Alkohol (HÜBNER, *A.* 208, 330). Verbindet sich nicht mit Säuren. Giebt lnitrit Dinitronaphtalin (Schmelzp.: 144°).

.**tronaphtylamine** $C_{10}H_6N_4O_6 = C_{10}H_4(NO_2)_3.NH_2$. 1. Trinitro-α-Naphtyl- *ildung.* Beim Behandeln von Trinitro-α-Naphtoläthyläther mit alkoholischem : (STÄDEL, *B.* 14, 901). — Aeufserst schwer lösliche, kleine, gelbe Blättchen l). Schwärzt sich bei 240° und schmilzt unter Zersetzung bei 264°. Giebt mit it β-Trinitronaphtalin.

itro-β-Naphtylamin. Aus Trinitro-β-Naphtoläthyläther und alkoholischem : (STÄDEL, *B.* 14, 901). — Sehr schwer lösliche, gelbe Nadeln (aus Toluol). bei 250° und ist bei 266° völlig schwarz. Giebt mit Aethylnitrit β-Trinitro-

ınitronaphtylamin $C_{10}H_7BrN_2O_2 = C_{10}H_5Br(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Beim Er- Bromnitroacetnaphtalid mit alkoholischem Ammoniak auf 160—170° oder durch s Kochen desselben mit (1/5 Thl.) Kali und (6 Thln.) absol. Alkohol (LIEBERMANN, 0). — Lange, orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 200°. Giebt beim Kochen unter Salpetersäure Phtalsäure und beim Behandeln mit salpetriger Säure und β-Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 131—132°).

lderivate des α-Naphtylamins. **Methylnaphtylamin** $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7$. *Darstellung.* Man leitet durch, auf 150—180° erhitztes, Naphtylamin Chlormethyl, Produkt mit Aether aus und schüttelt die ätherische Lösung mit verd. Schwefelsäure. ird Naphtylaminsulfat gefällt; in der Schwefelsäure bleibt Methylnaphtylamin gelöst ther Dinaphtylamin (LANDSHOFF, *B.* 11, 638). — Dunkelrothes Oel. Siedep.: 293°. der Luft rasch undurchsichtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Die he Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Fällung. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2$. H_2O (über Schwefelsäure getrocknet). Gelblichgrün, krystallinisch.

thylnaphtylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von in mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° (LANDSHOFF); aus salzsaurem Naphtyl- Holzgeist bei 180° (HANTZSCH, *B.* 13, 1348). — Flüssig. Siedep.: 267°. Riecht oleum. Besitzt eine intensiv grüne Fluorescenz. Die alkoholische Lösung giebt chlorid eine purpurrothe Färbung, die an der Luft in violett übergeht. [Nach REVERDIN, NÖLTING (*B.* 12, 2306) liefert Eisenchlorid keine Färbung]. — $Cl)_2$. $PtCl_4$. Hellgelbe, platte Nadeln.

ıethylnaphtylammoniumjodid $C_{13}H_{16}NJ = C_{10}H_7.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Aus ıaphtylamin und Jodmethyl bei 100° (LANDSHOFF). — Schwach gelblichgrüne, deln. Zerfällt bei 164° in Dimethylnaphtylamin und CH_3J. — Die freie Base slich und stark basisch. — $(C_{13}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$.

ylnaphtylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Naphtylamin .Br (LIMPRICHT, *A.* 99, 117). Beim Behandeln von Thiacetnaphtalid $C_{10}H_7$. H_3) mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1761). — Cl. Warzen. Schmelzp.: 193°. — $C_{12}H_{13}N.HBr$ (L.). Giebt mit Kali Naphtyl- $C_{12}H_{13}N.HJ$. Vierseitige Prismen (SCHIFF, *A.* 101, 90). Giebt mit Kali kein ıtylamin.

esterylnaphtylamin $C_{36}H_{51}N = C_{10}H_7.NH(C_{26}H_{43})$. *Darstellung.* Durch Er- Naphtylamin mit Cholesterylchlorid auf 150—180° (WALITZKY. *Ж* 10, 356). — Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in Aether, CS_2 und in kochendem Alkohol.

ıylnaphtylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von amin mit salzsaurem Anilin auf 240° (GIRARD, VOGT, *Bl.* 18, 68; STREIFF, 52). — Prismen. Schmelzp.: 62° (ST.); Siedep.: 335° bei 258 mm; 226° bei 15 mm Unlöslich in verdünnten Säuren. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, n; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Löst sich in salpetersäurehaltigem mit blauer Farbe. — $C_{16}H_{13}N.HCl$. Wird durch Sättigen einer Lösung der Base in Alkohol mit Salzsäuregas dargestellt (ST.). — Prismen; löslich in Alkohol, Benzol r. Wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{16}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune Warzen ol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit gelbrother Farbe. Wird von setzt (ST.).

romphenylnaphtylamin $C_{16}H_{10}Br_3N$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer en Lösung von Phenylnaphtylamin mit Brom (STREIFF). — Prismen (aus Alkohol). : 137°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, wenig in Aether, sehr wenig Eisessig.

trophenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer en Lösung von Phenylnaphtylamin mit Salpetersäure (von 40° B.) (STREIFF). — es Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 77°. Schwer löslich in Alkohol, HCl_3 Benzol, besser in Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe.

Tolylnaphtylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus Nap amin und salzsaurem p-Toluidin (GIRARD, VOGT). — Schmelzp.: 78°. Siedep.: 360° 528 mm; 236° bei 15 mm.

Benzylnaphtylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH(CH_2.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Nap amin und salzsaurem Benzylamin (FROTÉ, TOMMASI, *Bl.* 20, 68). — Schmelzp.: 66-

Xylylnaphtylamin $C_{18}H_{17}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_3[CH_3]_2)$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_7$. und salzsaurem Xylidin (GIRARD, VOGT). — Zähflüssig. Siedep.: 243—245° bei 15

Dinaphtylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2NH$. *Bildung.* Aus Naphtylamin und saurem Naphtylamin bei 150° (GIRARD, VOGT, *Bl.* 18, 68). Beim Durchleiten von C methyl durch Naphtylamin bei 150—180° (LANDSHOFF, *B.* 11, 639). — Quadrat Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (L.); 113° (G., V.); Siedep.: 310—315° b mm (G., V.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, B Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung eine hellgrüne Fällung. Bleibt Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert.

Nitrosodinaphtylamin $C_{20}H_{14}N_2O = (C_{10}H_7)_2N(NO)$. *Bildung.* Beim Ver einer Lösung von α-Dinaphtylamin in Eisessig mit KNO_2 (LANDSHOFF). — Gelbes Kr pulver; schmilzt unter Zersetzung bei 260—262°. Schwer löslich in Wasser und Al leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylendinaphtyldiamin $C_{22}H_{20}N_2 = (C_{10}H_7.NH)_2.C_2H_4$. *Darstellung.* Man 100 g Naphtylamin mit 30 g Aethylenbromid und 60 g Benzol, destillirt nach $2^1/_2$ Stund Benzol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und nimmt das ungelöste Aethylendinaphtyldia absol. Alkohol auf (REUTER, *B.* 8, 23). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: Wenig löslich in gewöhnlichem Alkohol, leicht in absolutem, sehr leicht in Aeth $C_{22}H_{20}N_2.H_2SO_4$. Glänzende, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich.

Alkylderivate des β-Naphtylamins. **Dimethylnaphtylamin** $C_{12}H$ $C_{10}H_7.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von käu Trimethylamin auf β-Naphtol bei 200° (HANTZSCH, *B.* 13, 2054). Lässt sich rein e durch trockne Destillation von Trimethylnaphtylamin. — Krystalle. Schmelzp. Siedep.: 305°. Die Salze sind sehr leicht löslich. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Schwer in siedendem Alkohol.

Trimethylnaphtylammoniumjodid $C_{10}H_7.N(CH_3)_3J$ entsteht beim Digeriren v methylnaphtylamin mit CH_3J und Holzgeist (HANTZSCH). — Atlasglänzende, dünne l Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in der Hitze. Silb scheidet daraus die stark kaustische freie Base ab, die im Vacuum allmählich k linisch erstarrt. Sie zerfällt schon beim Kochen mit Wasser, glatt bei der tr Destillation, in Holzgeist und Dimethylnaphtylamin.

Phenylnaphtylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch E von β-Naphtol mit salzsaurem Anilin (GRAEBE, *B.* 13, 1850) oder von β-Naphtol mit und Chlorzinkammoniak auf 180—200° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1300). — Nadeln (aus geist). Schmelzp.: 107,5—108°. Siedep.: 395—395,5° (CRAFTS, *A.* 202, 5). mäfsig löslich in kalten Lösungsmitteln, leicht in der Hitze. Die Lösungen b blaue Fluorescenz. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 240° in β-Naphtylamin und talin (STREIFF, *A.* 209, 157). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig säure (ST.). — $C_{16}H_{13}N.HCl$. Krystallpulver; wird durch Wasser zerlegt (M., W.). — l $C_{16}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Bräunliche Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$. Zersetzt sich le feuchter Luft.

Dibromphenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}Br_2N$. *Darstellung.* Durch Eintragen vo in eine eisessigsaure Lösung von Phenylnaphtylamin (STREIFF, *A.* 209, 158). — Nade Benzol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr we kaltem Eisessig.

Tetrabromphenylnaphtylamin $C_{16}H_9Br_4N$. Nadeln (aus CS_2). Schmelzp. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in CS_2, $CHCl_3$ und (STREIFF).

Nitrosophenylnaphtylamin $C_{16}H_{12}N_2O = C_{10}H_7.NC_6H_5(NO)$. *Darstellung.* Versetzen einer Lösung von Phenylnaphtylamin mit Isoamylnitrit (STREIFF). — Gelbe P (aus Benzol). Schmelzp.: 93°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in h leicht in Benzol und Eisessig.

Nitrophenylnaphtylamin $C_{16}H_{12}(NO_2)N$. *Bildung.* Entsteht, neben de nitroderivat, beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylnaphtylami Salpetersäure von 36° B. (STREIFF). Hierbei scheidet sich nur das Dinitroderiv — Gelbe, krystallinische Masse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85°.

Dinitrophenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$. *Darstellung.* Siehe das Mononitroderivat (...). — Röthlichbraune Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—195°.

β-Dinaphtylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2.NH$. *Bildung.* Durch Erhitzen von β-Naphtol ... trocknem Chlorzinkammoniak auf 200—210° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1300). Entsteht ..., neben Acetnaphtalid, beim mehrstündigem Kochen von β-Naphtylamin mit Eis... (P. JACOBSON, *B.* 14, 1791). — Silberglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: ...°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in kochendem Eisessig oder ...ol. Die Lösungen fluoresciren blau. — $C_{20}H_{15}N.HCl$. Krystallpulver. Wird durch ...er zerlegt.

Säurederivate des α-Naphtylamins. **Formonaphtalid** $C_{11}H_9NO = CHO.(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxalnaphtalid, beim Erhitzen von saurem ...aphtylaminoxalat auf 200° (ZININ, *A.* 108, 229). Man trennt beide Körper durch ...ohol, in welchem sich nur Formonaphtalid löst. — Lange Nadeln (aus Wasser). ...melzp.: 102°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Acetnaphtalid $C_{12}H_{11}NO = C_2H_3O.NH(C_{10}H_7)$. *Darstellung.* Man kocht 4—5 ... lang 400 g α-Naphtylamin mit 500 g Eisessig, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt ... heifsem Wasser um (LIEBERMANN, *A.* 183, 229). — Schmelzp.: 159° (BIEDERMANN, ...REONI, *B.* 6, 342). Mäfsig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol (...MASI, *Bl.* 20, 20).

Chloracetnaphtalid $C_{12}H_{10}ClNO = C_2H_2ClO.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus Naphtyl...n und Chloracetylchlorid (TOMMASI). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. ...ich in heifsem Alkohol.

Thiacetnaphtalid $C_{12}H_{11}NS = CH_3.CS.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Erhitzen von ...henylnaphtylamidin mit CS_2 auf 100° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1760). — ...ln. Schmelzp.: 95,5—96°. Giebt bei der Reduktion Aethylnaphtylamin.

Acetchlornaphtalid $C_{12}H_{10}ClNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Cl$. *Bildung.* Durch Kochen ... Chlornaphtylamin (Schmelzp.: 98°) mit Eisessig (SEIDLER, *B.* 11, 1201). — Nadeln. ...melzp.: 184°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetbromnaphtalid $C_{12}H_{10}BrNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Br$. *Darstellung.* Durch Ein...en von (1 Mol.) Brom in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. α-Acetnaphthalid in 6—7 Thln. ...sig (MELDOLA, *B.* 11, 1906). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193° (ROTHER, ..., 850). Unlölich in heifsem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. Giebt mit ... Bromnaphtylamin (Schmelzp.: 94°).

Acetdibromnaphtalid $C_{12}H_9B_2NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Br_2$. *Darstellung.* Man löst ...bromnaphtalid in (20 Thln.) Eisessig, giebt (1 Mol.) Brom und etwas Jod hinzu, lässt län... Zeit stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (MELDOLA, ...1, 1906). — Nadeln. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, $CHCl_3$, ...iger leicht in Benzol, schwer in CS_2. Giebt mit Natron Dibromnaphtylamin (...melzp.: 118—119°).

Acetnitronaphtalide $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$. *Darstellung.* Man ver...t die möglichst gesättigte Lösung von 1 Thl. Acetnaphtalid in Eisessig mit 3 Thln. abge...ener, rauchender Salpetersäure und lässt 18 Stunden in der Kälte stehen. Es scheiden sich ...n α- und β-Acetnitronaphtalid aus, während die γ-Verbindung gelöst bleibt (LIEBERMANN, ... 183, 229).

... α-Acetnitronaphtalid entsteht in gröfserer Menge und ist in Alkohol etwas ...werer löslich als die β-Verbindung. α- und β-Acetnitronaphtalid schmelzen bei 171° (...EDERMANN, ANDREONI, *B.* 6, 342). Beim Behandeln mit Kali giebt das α-Derivat ...itronaphtylamin und dann α-Nitronaphtol; ähnlich verhält sich β-Acetnitronaphtalid. ... γ-Acetnitronaphtalid. Nadeln. Schmelzp.: 190°. Giebt beim Kochen mit Kali ...itronaphtol (LIEBERMANN, *A.* 183, 252).

Acetdinitronaphtalid $C_{12}H_9N_3O_5 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch ...wärmen einer essigsauren Lösung von α-Acetnaphtalid mit rauchender Salpetersäure (LIEBER...ANN, *A.* 183, 273). Entsteht auch beim Umkrystallisiren von Benzoyldinitronaphtalid $C_7H_5O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$ aus Eisessig (EBELL, *A.* 208, 330). — Lange gelbliche Nadeln. Schmelzp.: ...7° (L.), 250,5° (E.). Schwer löslich in heifsem Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol und ...essig, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (ROTHER, *B.* 4, 850). Zerfällt beim ...ochen mit Natronlauge in Essigsäure, NH_3 und α-Dinitronaphtol. Beim Erhitzen mit ...koholischem Ammoniak entstehen Essigsäure und Dinitronaphtylamin.

Acetbromnitronaphtalid $C_{12}H_9BrN_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Br(NO_2)$. *Darstellung.* Man erwärmt eine gesättigte Lösung von (1 Thl.) Acetbromnaphtalid in Eisessig mit (1/7 Thl.) ...geblasener, rauchender Salpetersäure auf 60—70° (LIEBERMANN, *A.* 183, 260). — Lange ...gelbe Nadeln. Schmelzp.: 229° (BIEDERMANN, REMMERS, *B.* 7, 539); 232° (L.).

Giebt beim Kochen mit conc. Natronlauge NH_3 und Bromnitronaphtol und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Bromnitronaphtylamin.

Methylacetnaphtalid $C_{13}H_{13}NO = C_2H_3O.N.C_{10}H_7(CH_3)$. *Darstellung.* Durch Kochen von Methylnaphtylamin mit Essigsäureanhydrid (LANDSHOFF, *B.* 11, 643). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 90—91°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetylphenylnaphtalid $C_{18}H_{15}NO = C_2H_3O.N.C_{10}H_7(C_6H_5)$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Aether (STREIFF, *A.* 209, 154).

Benzoylnaphtalid $C_{17}H_{13}NO = C_7H_5O.NH.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Aus α-Naphtylamin und Chlorbenzoyl (EBELL, *A.* 208, 324). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Alkohol.

Thiobenzoylnaphtalid $C_{17}H_{13}NS = C_6H_5.CS.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus Benzenyl-naphtylamidin und CS_2 bei 100° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1760). — Kleine gelbe Blättchen. Schmelzp.: 86,5—87°. Giebt bei der Reduktion Benzylnaphtylamin.

Benzoylphenylnaphtalid $C_{23}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus Phenylnaphtylamin und Benzoylchlorid (STREIFF, *A.* 209, 154). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoylnitronaphtalid $C_{17}H_{12}N_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$. *Bildung.* Benzoyl-naphtalid giebt beim Nitriren 2 Mononitroderivate, die sich durch Alkohol trennen lassen (EBELL). — *Darstellung.* Man tröpfelt eine gesättigte, eisessigsaure Lösung von Benzoyl-naphtalid in ein Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 10—12 Vol. Eisessig, fällt die Lösung mit Wasser und kocht den Niederschlag einige Male mit dem 4—5fachen Volum Alkohol aus. Hierbei bleibt das α-Derivat ungelöst.

1. α-Derivat. Langgestreckte Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Giebt mit Zinn und Salzsäure Benzoylnaphtylendiamin.

2. β-Derivat. Gelbliche, sehr glänzende Prismen. Schmelzp.: 174,5°. In Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig viel leichter löslich als das α-Derivat. Giebt mit Zinn und Salzsäure Benzenylnaphtylenamidin $C_{10}H_6.N_2H.C.C_6H_5$.

Benzoyldinitronaphtalid $C_{17}H_{11}N_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzoylnaphtalid mit starker Salpetersäure (EBELL, *B.* 208, 329). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aether. Geht beim Umkrystallisiren aus Eisessig in Acetdinitronaphtalid über.

Oxalylnaphtalid $C_{22}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Formonaphtalid $CHO.NH(C_{10}H_7)$, beim Erhitzen von oxalsaurem α-Naphtylamin auf 200° (ZININ, *A.* 108, 228). — Kleine Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt bei starkem Erhitzen in CO und Carbonaphtalid.

Naphtyloxaminsäure $C_{12}H_9NO_3 = OH.C_2O_2.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Kochen von Oxalester mit Naphtylamin; setzt man dem Gemisch vorher Alkohol zu, so wird das Naphtylaminsalz der Säure gebildet (BALLO, *B.* 6, 247). — Die freie Säure bildet feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. — $K.C_{12}H_8NO_3$. Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallpulver, in Wasser schwer löslich.

Naphtylaminsalz. $C_{10}H_9N.C_{12}H_9NO_3$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, löslich in $CHCl_3$, CS_2, Aether.

Aethylester $C_{14}H_{13}NO_3 = C_2H_5.C_{12}H_8NO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in Aether (BALLO).

Succinnaphtil $C_{14}H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2.N.C_{10}H_7$. Nadeln, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 152°. — Giebt beim Nitriren

Succindinitronaphtil $C_{14}H_9N_3O_6 = C_4H_4O_2.N.C_{10}H_5(NO_2)_2$. Gelbe Nadeln; Schmelzp.: 250° (HANEMANN, *B.* 10, 1713).

Succinnaphtalid $C_{24}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_{10}H_7)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 285°. Unlöslich in Alkohol. Giebt beim Nitriren:

1. **Succintetranitronaphtalid** $C_{24}H_{16}N_6O_{10} = C_4H_4O_2[NH.C_{10}H_5(NO_2)_2]_2$. Sehr feine Nadeln; Schmelzp.: 225°, löslich in Eisessig.

2. **Succinoktonitronaphtalid** $C_{24}H_{12}N_{10}O_{18} = C_4H_4O_2.[NH.C_{10}H_3(NO_2)_4]_2$. Schmelzp.: 256°; unlöslich in Eisessig (HANEMANN).

Naphtylcarbamid $C_{11}H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Sättigen

r Lösung von α-Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Cyansäuregas (SCHIFF, *A.* , 90). Beim Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem Naphtylamin auf 150—160° GLIANI, *B.* 12, 385). Durch Vermischen von Naphtylaminsulfat mit Kaliumcyanat I nur gewöhnlicher Harnstoff erhalten (SCHIFF). — Glänzende Nadeln (aus salzsäureigem Wasser). Zersetzt sich bei 250° ohne vorher zu schmelzen. Kaum löslich in ser, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol.

Dinaphtylcarbamid $C_{21}H_{16}N_2O = CO(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ylnaphtalid (DELBOS, *A.* 64, 370; ZININ, *A.* 108, 229). Beim Erhitzen von Harnf mit salzsaurem α-Naphtylamin auf 150—160° (PAGLIANI, *B.* 12, 385). — Sehr kleine eln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Sehr schwer löslich in hendem Alkohol.

Naphtylcarbaminsäureäthylester (Naphtylurethan) $C_{13}H_{13}NO_2 = NH(C_{10}H_7).$ $_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ und α-Naphtylamin (HOFMANN, 3, 657). — Nadeln. Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Aethylennaphtylurethan $C_{28}H_{28}N_2O_4 = C_2H_4(N.C_{10}H_7.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus hylendinaphtyldiamin und Chlorameisenester (REUTER, *B.* 8, 25). — Schmelzp.: 156°. cht löslich in Alkohol.

Naphtylisocyanat $C_{10}H_7.N.CO$. *Bildung.* Durch Destillation von Naphtylurethan P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 3, 658). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 269—270°.

Naphtylthioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Man erwärmt wässrige Lösung von salzsaurem Naphtylamin mit Rhodanammonium im Wassere (CLERMONT, *Bl.* 26, 126). — Kleine rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: °. Wenig löslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in kochen- Alkohol.

Dinaphtylthioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = CS(NH.C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen α-Naphtylamin mit CS_2 und absolutem Alkohol (DELBOS, *A.* 64, 371). — Sehr glänzende eln. Schmelzp.: 197—198° (BERGER, *B.* 12, 1860). Sehr schwer löslich in heißem ohol und heißem Eisessig.

Naphtylthiosinamin $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus α-Naphmin und Allylsenföl (ZININ, *A.* 84, 346). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 130°. Wenig ich in kaltem Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit Alkohol und $Pb(OH)_2$ chwefelt.

Phenylnaphtylthioharnstoff $C_{17}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Phenylsenföl und Naphtylamin (HOFMANN, *J.* 1858, 350). Aus Naphtylsenföl und lin (HALL, *J.* 1858, 350). — Blätter, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Acetylnaphtylthioharnstoff $C_{13}H_{12}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Naphtylamin und Rhodanacetyl (MIQUEL, *Bl.* 28, 103). — Feine Nadeln. Schmelzp.: °. Löslich in 40 Thln. siedendem Alkohol, sehr wenig in Aether.

Benzoylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{14}N_2SO = NH(C_7H_5O).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Naphtylamin und Rhodanbenzoyl (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 326). — Gelbe, metallnzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Löslich in 50 Thln. kochendem kohol, unlöslich in Aether. Sehr beständig.

Naphtylsenföl $C_{10}H_7.N.CS$. *Bildung.* Durch Destillation von Dinaphtylthioharnff mit P_2O_5 (HALL, *J.* 1858, 350). — Krystallinisch, leicht löslich in Alkohol und ther. Verbindet sich mit Anilin u. a. Basen.

Dinaphtylguanidin (Menaphtylamin) $C_{21}H_{17}N_3 = NH:C(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* im Durchleiten von Chlorcyan durch erwärmtes α-Naphtylamin (PERKIN, *A.* 98, 238). Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Entwickelt bei 260° Naphtylamin. Fast löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. — Die Salze sind meist orph und schwer löslich in Wasser. — $C_{21}H_{17}N_3.HCl$. Amorph, sehr löslich in Alkohol d Aether. — $(C_{21}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Fällt aus alkoholischen Lösungen in kleinen, gelben huppen nieder.

Cyanid $C_{23}H_{17}N_5 = C_{21}H_{17}N_3(CN)_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Cyan durch, Aether suspendirtes, Dinaphtylguanidin (PERKIN, *A.* 98, 242). — Krystallinische, nkelgelbe Masse. Sehr unbeständig. Leicht löslich in verdünnten Säuren, dabei aber ch in NH_3 und Menaphtoximid zerfallend.

Menaphtoximid $C_{23}H_{15}N_3O_2$. *Bildung.* Man versetzt eine warme alkoholische ösung von Dinaphtylguanidincyanid mit verd. Salzsäure (PERKIN). — Kleine gelbe chuppen. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und ether. Zerfällt mit Säuren in Oxalsäure und Dinaphtylguanidin.

Diphenylnaphtylguanidin $C_{23}H_{19}N_3 = CN_3H_2(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Durch

Erhitzen gleicher Moleküle Diphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_5)_2$ und Naphtylamin, alkoholischer Lösung, mit Bleioxyd (TIEMANN, *B.* 3, 7). — Krystallinische Krusten (a Alkohol). Schmelzp.: 155°. Das salzsaure Salz bildet undeutliche Krystalle.

Phenyltolylnaphtylguanidin $C_{24}H_{21}N_3 = CN_3H_2(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylthioharnstoff und Naphtylamin mit PbO (TIEMANN.). — Helles, sprödes Harz. Schmelzp.: 60°. Das petersaure Salz ist krystallinisch und schwer löslich.

Naphtylamidine. **Aethenylnaphtylamidin** $C_{12}H_{12}N_2 = CH_3.C(NH).NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem Naphtylamin auf 160–1? (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1758). — Halbflüssig, fadenziehend. Wird bei –1 fest und spröde. Reagirt stark alkalisch. In jedem Verhältnisse in Lösungsmitte (aufser Wasser und Ligroïn) löslich. Das salzsaure Salz bildet glänzende Prismen, d Sulfat reguläre (?) Krystalle; das Nitrat ist ölig.

Aethenyldinaphtylamidin $C_{22}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_{10}H_7)NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* der Wechselwirkung von 1 Mol. PCl_3, 3 Mol. Chloracetyl und 6 Mol. Naphtylamin (HO MANN, *J.* 1865, 415). — Harzig.

Benzenylnaphtylamidin $C_{17}H_{14}N_2 = C_6H_5.C(NH).NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Du Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Naphtylamin auf 200° (BERNTHSEN, TROMPETT *B.* 11, 1757). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Das salzsaure Salz krystalli in Prismen. Das Chromat ist ein gelber Niederschlag.

Oxalat $C_{17}H_{14}N_2.C_2H_2O_4$. Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser.

Säurederivate des β-Naphtylamins.

Formonaphtalid $C_{11}H_9NO = CHO.NH.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Durch Digeriren Ameisensäureäthylester mit β-Naphtylamin und Alkohol (COSINER, *B.* 14, 58). — Blättch Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, weniger in Aether, sch in heifsem Wasser.

Acetnaphtalid $C_{12}H_{11}NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 132° (COSINER).

Acetbromnaphtalid $C_{12}H_{10}BrNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Br$. *Darstellung.* D Bromiren von Acet-β-Naphtalid (COSINER, *B.* 14, 59). — Nadeln. Schmelzp.: 134–135°

Acetnitronaphtalid $C_2H_3O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$. *Darstellung.* Man giefst tro weise 1,5 Thle. rauchende Salpetersäure in ein Gemenge von 3 Thln. Acetnaphtalid u Thln. Eisessig und krystallisirt die nach 1—2 Tagen ausgeschiedenen Krystalle aus Al um (JACOBSON, *B.* 14, 805).

Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 123,5°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in kohol und Essigsäure. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3 und Nitro-β-Nap Giebt mit Zinnchlorür eine Amidinbase $C_{10}H_6N_2.C.CH_3$.

Acetylphenylnaphtalid $C_{18}H_{15}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7)(C_6H_5)$. *Bildung.* Phenyl-β-Naphtylamin und Essigsäureanhydrid (STREIFF, *A.* 209, 157). — Krystalle Aether). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Glykolylnaphtalid $C_{22}H_{18}N_2O = C_2H_2O.(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Durch Schm von 1 Mol. Chloressigsäure mit 3 Mol. β-Naphtalidin (COSINER, *B.* 14, 60). — Hell Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. 170°.

Benzoylnaphtalid $C_{17}H_{13}NO = C_7H_5O.NH.C_{10}H_7$. Kleine strohgelbe Krystallb (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—143° (COSINER, *B.* 14, 59). Leicht löslich in Aether, Cl Benzol und in heifsem Alkohol.

Benzoylphenylnaphtalid $C_{23}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_{10}H_7)(C_6H_5)$. *Bildung.* Phenylnaphtylamin und Benzoylchlorid (STREIFF). — Krystalle (aus Alkohol). Schm 136°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Naphtylharnstoff $C_{11}H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Durch Erh von Harnstoff mit salzsaurem β-Naphtalidin auf 150° (COSINER, *B.* 14, 62). — Na Erweicht gegen 200° und schmilzt bei 287°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht lö in heifsem Alkohol, weniger in heifsem Wasser.

Naphtylurethan $C_{13}H_{13}NO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus C ameisensäureester und β-Naphtylamin (in Aether gelöst) (COSINER, *B.* 14, 60). — Na Schmelzp.: 73°. Unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Naphtylthioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_{10}H_7)$. *Darstellung.* I längeres Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem β-Naphtylamin auf 100° (COSINER). — Rl bische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich.

Dinaphtylthioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = CS(NH.C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Aus β-Naphtylamin, Alkohol und etwas Kali (COSINER). — Blättchen. Schmelzp.: 193°. schwer löslich in Lösungsmitteln.

Naphtylthiourethan $C_{13}H_{13}NSO = NH(C_{10}H_7).CS.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus β-Naphtylsenföl und Alkohol bei 130° (COSINER). — Nadeln, Prismen oder rhombische Blättchen. Schmelzp.: 96—97°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Alkalien. — $Ag.C_{13}H_{12}NSO$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Urethans durch ammoniakalische Silberlösung als käsiger Niederschlag erhalten.

Naphtylsenföl $CS.N.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Aus Di-β-Naphtylthioharnstoff und P_2O_5 (...NER). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

Rhodanaphtyl $C_{10}H_7.S.CN$. *Bildung.* Beim Behandeln von Blei-β-Thionaphtol $(C_{10}H_7S)_2$ mit Chlorcyan (BILLETER, *B.* 8, 463). — Schmelzp.: 35°. Zersetzt sich völlig beim Destilliren.

α-Naphtylamin und Aldehyde. Naphtylaminbenzoyldisulfit $C_7H_6O.C_{10}H_7.NH_2.SO_2$. *Darstellung.* Man leitet durch, in Wasser suspendirtes, Naphtylamin überschüssiges schwefligsäureanhydrid und fügt dann Bittermandelöl hinzu (PAPASOGLI, *A.* 171, 137).

Blättchen, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und in reinem Wasser. Geht beim Erwärmen in Benzylidennaphtylamin $C_7H_6.NC_{10}H_7$ über, ein hellgelbes Pulver, das sich nicht in Wasser, aber in absolutem Alkohol löst.

Oenanthylidennaphtylamin $C_{17}H_{21}N = C_7H_{14}.N.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Oenanthol (PAPASOGLI). — Gelbe, glasartige Masse, ohne basische Eigenschaften. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

α-Naphtylamin und Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ wirken leicht ein unter Bildung von **Diphenylmethylennaphtylamin** $C_{23}H_{17}N = (C_6H_5)_2.C.N(C_{10}H_7)$. Dieses krystallisirt aus Aether in goldglänzenden Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird durch Säuren in Naphtylamin und Benzophenon gespalten (PAULY, *A.* 187, 215).

Di-, Tri-, und Tetraamidonaphtaline.

Naphtylendiamine $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_6(NH_2)_2$. 1. α-(α₁ α₂)-Naphtylendiamin. *Bildung.* Durch Reduktion von α-Nitronaphtylamin mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 238). — Giebt beim Kochen mit Chromsäurelösung Naphtochinon.

$C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Kleine Blättchen.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}N_2O = NH_2.C_{10}H_6.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Nitroacetnaphtalid mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN). — Einsäurige Base. — $C_{12}H_{12}N_2O.HCl$. Lange Nadeln. Wird beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge in Essigsäure, HCl und Naphtylendiamin zerlegt. — $(C_{12}H_{12}N_2O)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln; schwer löslich in Wasser.

Benzoylderivat $C_{17}H_{14}N_2O = NH_2.C_{10}H_6.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Benzoylnitronaphtalid mit Zinn und Salzsäure (EBELL, *A.* 208, 326). — Nadeln. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{17}H_{14}N_2O.HCl$. Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{17}H_{14}N_2O.HNO_3$. In Wasser und Alkohol wenig lösliche Warzen. — $C_{17}H_{14}N_2O.H_2SO_4$. Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat. Nadeln, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Wahrscheinlich ist mit α-Naphtylendiamin identisch das Reduktionsprodukt von Azodinaphtyldiamin $C_{20}H_{15}N_5$ mit Zinn und Salzsäure. $C_{20}H_{15}N_5 + H_4 = C_{10}H_6(NH_2)_2 + C_{10}H_7(NH_2)$ (PERKIN, *A.* 137, 359). (Hierbei entsteht gleichzeitig etwas Pyridin C_5H_5N.) Glänzende Blättchen. Siedet fast unzersetzt im Wasserstoffstrome. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Kaliumnitrit, Eisenchlorid u. s. w. eine grüne Färbung und in concentrirten Lösungen einen grünen, flockigen Niederschlag. Die freie Base oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Kleine Tafeln, mäfsig löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4$. Krystallpulver, fast unlöslich in kaltem Wasser.

2. α₁-α₄-Naphtylendiamin. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Dinitronaphtalin mit Schwefelammonium (ZININ, *A.* 52, 361; 85, 329), mit Zinn und Salzsäure (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 556), mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, *B.* 7, 306). — Prismen aus Aether). Schmelzp.: 189,5° (A.) Sublimirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, ziemlich löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Die in Wasser suspendirte Base giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung und nach einiger Zeit einen eben solchen Niederschlag. Salpetrige Säure erzeugt einen braunschwarzen flockigen Niederschlag. Das salzsaure Salz entwickelt beim Erwärmen mit Bittermandelöl auf 100° keine Salzsäure, ist also kein o-Derivat (LIEBERMANN, *B.* 11, 1651). Giebt beim Kochen mit Chromsäure kein Naphtochinon (LIEBERMANN, *A.* 183, 241). Oxaläther wirkt bei 100° nicht ein.

Salze: AGUIAR, *B.* 3, 33. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Nadeln (HOLLEMANN). — $C_{10}H_{10}N$ Monokline Täfelchen. — $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln, fast unlöslich in verd. Schwef Alkohol und Aether. — Oxalat $C_{10}H_{10}N_2.C_2H_2O_4$. Dünne Tafeln (aus Wasser) (A., B., 7

Dibromnaphtylendiamin $C_{10}H_4Br_2(NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen ei wärmten Lösung von salzsaurem Naphtylendiamin mit Bromwasser (HOLLEMANN). — Kr

3. $\beta(\alpha_1\text{-}\alpha_1)$ (?) -Naphtylendiamin. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-D naphtalin mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, *B.* 7, 309). — Krystalle (aus wäs Alkohol). Schmelzp.: 66,5°. Sublimirbar. In Wasser leichter, in Chloroform sc löslich als α_1-α_2-Naphtylendiamin. In Alkohol und Aether in allen Verhältnissen l Die freie Base giebt mit Eisenchlorid einen dunkelkastanienbraunen Niederschlag. salzsaure Salz entwickelt beim Erwärmen mit Bittermandelöl auf 100° Salzsäureg also eine o-Verbindung (LADENBURG, *B.* 11, 1651).

Salze: AGUIAR, *B.* 3, 29. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. — $C_{10}H_{10}N_2.2HJ$. Kleine orthorhom Prismen. Verliert bei gelinder Wärme HJ und geht in das Salz $C_{10}H_{10}N_2.HJ$ üb $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle, ziemlich löslich in Wasser. — Oxalat $C_{10}H_{10}N_2.C$ Glänzende Lamellen, leicht zersetzbar (A., B., 7, 312).

Aethylnaphtenoxamid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_6.N_2(C_2O_2)(C_2H_5)H$ (?). *Bildung.* Erwärmen von β-Naphtylendiamin mit Oxaläther auf 100° (AGUIAR, *B.* 7, $C_{10}H_6(NH_2)_2 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_{14}H_{12}N_2O_2 + C_2H_6O + H_2O$. — Chromrothe Nadel $CHCl_3$). Verkohlt bei 195° ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser, Alkohol, Ben

Aethenyl-α-β-Nyphtylenamidin $C_{12}H_{10}N_2 = C_{10}H_6\langle{N \atop NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung* Erwärmen von Nitro-β-Acetnaphtalid mit Zinnchlorür und starker Salzsäure (JAC *B.* 14, 1794). — Gelbes Oel. — $C_{12}H_{10}N_2.HCl$. Feine Nadeln. — Das Chromat bild Nadeln, unlöslich in Wasser.

Benzenylnaphtylenamidin $C_{17}H_{12}N_2 = C_6H_5.C\langle{N \atop NH}\rangle C_{10}H_6$. *Bildung.* Behandeln von β-Benzoylnitronaphtalid (Schmelzp.: 174,5°) mit Zinn und Salzsä Gegenwart von Alkohol (EBELL, *A.* 208, 328). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{17}H_{12}N_2.HCl$. Mikroskopische Nadeln löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{17}H_{12}N_2.HNO_3$. Lange gelbe Nadeln. — $(C_{17}H_{12}N_2)$ Nadeln, leichter in Wasser löslich als das salzsäure Salz.

Jodisoamylat $C_{17}H_{12}N_2.C_5H_{11}J$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Benzenylna amidin mit Isoamyljodür auf 170—180° (EBELL, *A.* 208, 329). — Kleine Nadeln. löslich in Alkohol. Giebt an Natronlauge wieder das Jodamyl ab. Auch durch des Wasser wird aus dem Jodür $C_{17}H_{12}N_2.C_5H_{11}J$ wieder jodwasserstoffsaures B naphtylenamidin regenerirt.

Trinaphtylendiamin $C_{30}H_{18}N_2 + H_2O = (C_{10}H_6)_3N_2 + H_2O$. *Bildung.* I stündigem Erhitzen gleicher Moleküle α-Naphtylamin, salzsaurem Naphtylamin un naphtalin auf 190—220° (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 9, 1107). — Amorphe schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether; löslich mit rother Farbe in . $CHCl_3$ und warmem Benzol. Beginnt bei 180° sich zu zersetzen. — $C_{30}H$ Violettes, amorphes Pulver, leichter löslich als die freie Base.

Triamidonaphtalin $C_{10}H_{11}N_3 = C_{10}H_5(NH_2)_3$. *Bildung.* Beim Behand β-Trinitronaphtalin mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, LAUTEMANN, *Bl.* 3, Die freie Base ist sehr unbeständig, oxydirt sich rasch und reducirt die Lösun edlen Metalle. — $C_{10}H_{11}N_3.3HJ$. Glänzende Nadeln. Geht bei 70—80° über in d $C_{10}H_{11}N_3.2HJ$. — $C_{10}H_{11}N_3.2H_2SO_4$. Krystalle.

Benzoyltriamidonaphtalin $C_{17}H_{15}N_3O = (NH_2)_2.C_{10}H_5.NH(C_7H_5O)$. *Bi* Beim Behandeln von Benzoyldinitronaphtalid (S. 1214) mit Zinn und Salzsäure (E *A.* 208, 331). — Wird aus der Lösung der Salze, durch Soda, als farbloser Nied erhalten, der sich an der Luft leicht bläut. — $C_{17}H_{15}N_3O.HCl$. Nadeln, schwer Wasser. — $C_{17}H_{15}N_3O.H_2SO_4$. Nadeln.

Tetraamidonaphtalin $C_{10}H_{12}N_4 = C_{10}H_4(NH_2)_4$. *Bildung.* Beim Behan β-Tetranitronaphtalin mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, LAUTEMANN, *Bl.* — $C_{10}H_{12}N_4.4HJ$. Gelbliche Blätter, löslich in Wasser und Alkohol.

Azoderivate des Naphtalins.

Azoxynaphtalid $(C_{10}H_7N)_2O$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoh Lösung von Nitronaphtalin mit Natriumamalgam (JAWORSKY, *J.* 1864, 532). — gelbe, flockige Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und CS_2, löslich in

Azonaphtalin $(C_{10}H_7.N)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Nitronapht gebranntem Kalk (LAURENT, *Gm.* 7, 24). Beim Destilliren von 1 Thl. Naphtyla

hln. Bleioxyd (SCHICHUZKY, Ж. 6, 246). Beim Erhitzen von Nitronaphtalin mit Zink- s (DOER, B. 3, 291; 10, 772). — *Darstellung.* Man erhitzt zwischen 2 eisernen Schalen lemenge von 1 Thl Nitronaphtalin mit 20 Thln. Zinkstaub. Die sublimirten Krystalle en mit Alkohol ausgekocht und umsublimirt (KLOBUKOWSKI, B. 10, 573). — Gelbe eln (aus Eisessig). Schmelzp.: 278° (K.); 280° (D.). Unlöslich in Alkohol und er. Schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2; löst sich in, mit einigen Tropfen rauchen- Salpetersäure versetztem, Eisessig. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit violettblauer be.

Pentabromazonaphtalin $C_{20}H_9Br_5N_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von Azo- talin mit Brom und etwas Jod (KLOBUKOWSKI). — Mikroskopische gelbe Nadeln. milzt oberhalb 320°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln.

Diazoamidonaphtalin $C_{20}H_{15}N_3 = C_{10}H_7.N.N.NH.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Durch Ver- n von krystallisirtem Naphtylaminsulfat mit einer schwach alkalischen Natrumnitritlösung RTIUS, Z. 1866, 137). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Explodirt beim Erhitzen. ällt beim Erwärmen mit Säuren sofort in Naphtol und Naphtylaminsalz.

Amidodinaphtylamid (Amidoazonaphtalin) $C_{20}H_{15}N_3 = NH_2.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$. *dung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine warme alkoholische α-Naphtyl- nlösung oder beim Behandeln von Naphtylamin mit zinnsaurem Natrium (MARTIUS, 866, 138). Beim Erwärmen von Naphtylamin mit Vitriolöl oder beim Schmelzen des- en mit Oxalsäure (?) (CHAPMAN, Z. 1866, 568). — *Darstellung.* Man vermischt die ngen von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin, 1 Mol. Kali und 1 Mol. KNO_2, löst den ent- lenen Niederschlag in kochendem Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser (PERKIN, RCH, A. 129, 108; LECCO, B. 7, 1291; vrgl. CHAPMANN, Z. 1866, 331). — Rothbraune eln mit grünem Metallglanze. Schmelzp.: 135° (P., CH.), 136° (M.), 173—175° (L.). t leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich mit dunkelgrüner Farbe in iolöl; die Lösung wird auf Zusatz einer Spur Wasser intensiv blau und durch mehr ser violett. Destillirt fast unzersetzt. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salz- e in Naphtylendiamin, Naphtylamin und etwas Pyridin C_5H_5N. — Die Salze sind t violett gefärbt (CHURCH, PERKIN).

$(C_{20}H_{15}N_3)_4.HCl$. Goldbraune flache Prismen. — $C_{20}H_{15}N_3.HCl$. Dunkel purpurrothe talle. — $C_{20}H_{15}N_3.2HCl$. Löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — $(C_{20}H_{15}N_3)_2.H_2SO_4$. lichbraune, goldglänzende Krystalle, löslich in Alkohol mit rother Farbe.

Tolylamidoazonaphtalin $C_{27}H_{21}N_3 = NH(C_7H_7).C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim tzen von Amidoazonaphtalin mit salzsaurem p-Toluidin auf 178—180° (LECCO, B. 7,). — $C_{27}H_{21}N_3.HCl$. Kleine Nadeln, mit grünem Metallglanze. Ziemlich schwer lös- in Wasser, leicht in Alkohol.

Naphtylamidoazonaphtalin (Naphtalinroth, Magdalaroth) $C_{30}H_{21}N_3 = C_{10}H_7.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $C_{30}H_{21}N_3.HCl + H_2O$ entsteht beim tzen von Amidoazonaphtalin mit salzsaurem Naphtylamin (HOFMANN, B. 2, 374, . Es scheidet sich aus Alkohol in grünen, metallglänzenden Nadeln aus. Wenig ch in kaltem Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser nicht. Wird beim Kochen Natronlauge oder NH_3 nicht zerlegt. Giebt nur bei längerem Digeriren mit Silber- l die Salzsäure ab. — $(C_{30}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (bei 100°). — **Pikrat.** $C_{30}H_{21}N_3.(NO_2)_3O + H_2O$ (bei 100°).

Spektrum des Naphtalinrothes: VOGEL, B. 11, 623.

Benzoylamidoazonaphtalin $C_{27}H_{19}N_3O = C_7H_5O.NH.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* n Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit Benzoylchlorid (PERKIN, CHURCH, A. 129, 112). Dunkelrothe Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in Benzol. t sich in Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. Sehr beständig; zersetzt sich nur sehr sam beim Kochen mit Kalilauge.

Diamidoazonaphtalin $C_{20}H_{16}N_4 = C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_5(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Diazo- htalinnitrat und β-Naphtylendiamin (STEBBINS, B. 13, 717). — Unlöslich in Wasser, lich in Alkohol. Die Salze sind braun. — $C_{20}H_{16}N_4.HCl$. Wenig löslich in Wasser, hter in Alkohol.

Diazonaphtalin. *Darstellung.* Man trägt 3,45 g Natriumnitrit, in wenig Wasser ge- t, in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 8,98 g salzsaurem Naphtylamin in, mit 1,85 g HCl setzte, 500 g Wasser ein (P. FRANKLAND, Soc. 37, 747). — Aus der Lösung von salz- urem Diazonaphtalin wird durch Soda ein brauner Niederschlag gefällt, der wesentlich s dem in Alkalien unlöslichen Körper $C_{30}H_{33}N_5O_2$ und daneben aus einem Körper $_xH_xNO)_x$ besteht, der sich in Alkalien mit carmoisinrother Farbe löst und daraus durch uren gefällt werden kann. Beide Körper lösen sich mit dunkelcarmoisinrother Farbe Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig.

verdünntesten Lösungen durch Kali orangefarben und durch N
gefärbt. (Höchst empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure).

p-Azotoluolnaphtylamin $C_{17}H_{15}N_3 = C_7H_7.N_2.C_{10}H_6(NH_2)$. I
saure Salz entsteht aus p-Diazotoluolsulfat und Naphtylamin (WE
Rubinrothe Blätter. Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, löslic
und Benzol. — $(C_{17}H_{15}N_3)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Stahlblaue Nadeln, die
verlust grün werden.

p-Azophenolnaphtylamin $C_{16}H_{13}N_3O + 3H_2O = OH.C_6H_4.N$
Bildung. Aus p-Diazophenolsulfat und Naphtylamin (WESELSKY,
farbene Nadeln. Schmelzp.: 170°. — $(C_{16}H_{13}N_3O)_2.H_2SO_4 + 6H_2$
Alkohol mit blauer Farbe löslich.

Azoderivat aus α-Nitronaphtylamin $C_{20}H_{13}N_5O_4$. *Bildun*
salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von α-Nitronaphtyl
183, 234). — Kleine rothe Nadeln (aus Phenol), unlöslich in den
Löslich in kochendem Xylol, Phenol, Anilin; löslich mit korn
Vitriolöl.

Diazoderivate der Naphtylendiamine. 1. Verbindung
Aus α_1—α_2-Naphtylendiamin und salpetriger Säure. — *Darstellun*
wässerigen Lösung von salzsaurem Naphtylendiamin mit Kaliumnitrit (Ho
— Violetter Niederschlag, löslich in Alkohol. Wird von Kali gar n
nur langsam angegriffen.

2. Verbindung $C_{10}H_7N_3 = C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{N}\rangle N$. *Bildung.* Aus
salpetriger Säure. — *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von s
diaminsulfat mit Kaliumnitrit (AGUIAR, *B.* 7, 315). — Rothe Nadel
löslich in heifsem Benzol oder Alkohol, unlöslich in Wasser.
Schmelzen. Verbindet sich mit Säuren und Basen zu sehr unbest

Sulfonsäuren des Naphtalins. Beim Auflösen von Nap
stehen 2 isomere Sulfonsäuren, von denen die β-Säure die beständ
besonders in höherer Temperatur und bei Anwendung von übers
Ihre Salze sind weniger löslich als jene der α-Säure (FARADAY,
A. 28, 9).

1. **Naphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_7.SO_3H$. a. α-Naphtalinsul
$+ H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 4 Thle. Naphtalin mit 3 Thln.
lang auf höchstens 80° (MERZ, *B.* 3, 196), giefst die Flüssigkeit in
heifsen Wassers, filtrirt nach dem Erkalten das freie Naphtalin ab un
$PbCO_3$. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst β- und das
mit 10—12 Thln. Alkohol gekocht, wodurch beigemengtes β-Salz ungel
Z. 1868, 394). — Auch durch Darstellung von Calciumsalzen könne
werden. Die isomeren Calciumsalze sind aber nicht durch das Ansehen
beiden Bleisalze (MERZ, MÜHLHÄUSER, *B.* 3, 710). — Krystallinisch
(REGNAULT, *J. pr.* 12, 99). Zerfliefslich. Löslich in Alkohol, sc
beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in β-Säure über (MERZ, WEIT
beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200° in Schwefelsäure und
von der β-Säure).

Salze: MERZ, *Z.* 1868, 396; REGNAULT. — $K.C_{10}H_7SO_3 + \frac{1}{2}H$
hol). Löst sich bei 11° in 13 Thln. Wasser und in 108 Thln. Weing
$Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blätter. Zersetzt sich langsam bei 70—80°. Lösl
und in 19,5 Thln. Weingeist bei 11° (M.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Bl
87 Thln. Wasser und in 350 Thln. Weingeist (M.); 100 Thle. Wasser
und beim Kochen 4,76 Thle. Salz (R.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blät

sser und in 11 Thln. Weingeist (M.); — Pb.$\bar{A}_2$.PbO. **Krystallinische Flocken** ppen, löslich in 9,7 Thln. Wasser bei 10° (R.).

$C_2H_5.C_{10}H_7.SO_3$. *Bildung.* Beim Kochen des Chlorids mit Alkohol ., 133). — Dickflüssig; erstarrt langsam zu Blättern. Nicht unzersetzt lem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Zerfällt beim Erim Rohr auf 150° in Naphtalin, H_2SO_4 und Alkohol.

$_7.SO_2Cl$. Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in Benzol (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 711). Siedet nicht unzersetzt; wird von gsam zersetzt (KIMBERLY, *A.* 114, 132).

$C_{10}H_7.SO_2Cl_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung CS_2 (WIDMANN, *B.* 12, 2229). — Oel. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Zerfällt mit alkoholischem Kali in Salzsäure und Dichlornaphtalin-

$O_2.NH_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 150° (MAIKOPAR). Leicht löslich ther (KIMBERLY). — $C_{10}H_7.SO_2.NH.Ag$. Spiefsige Krystalle; leicht löslich und NH_3.

$C_{12}H_{13}NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_2H_5)$. Zähe Masse (CARLESON, *Bl.*

$NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 112° (CARLESON).
$_{0}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_{10}H_7)$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 82°

$$C_{12}H_{12}N_4SO_3 + H_2O = C_{10}H_7.SO\begin{matrix} \diagup NH \diagdown CO \\ -NH \diagup \\ \diagdown NH.CO.NH_2 \end{matrix} + H_2O\ (?)$$ *Bildung.*

$C_{10}H_7.SO_2Cl$ und Harnstoff (ELANDER, *Bl.* 34, 209).

$C_{17}H_{13}NSO_3 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Erwärmen famid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$ mit Benzoylchlorid (KIMBERLY, *A.* 114, 138). — r). Schmelzp.: 194—195° (WOLKOW, *Z.* 1871, 423). Unlöslich in hwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether. Verhält sich e Säure.

OW. — $K.C_{17}H_{12}NSO_3$. Feine Prismen. Leicht löslich in Wasser und H_2O. Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$. Feine Nadeln; schwer löslich in Wasser, unlöslich .Ā. Niederschlag; krystallisirt aus Ammoniak in Nadeln.

$_{12}ClNSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von ifamid mit PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 142). — Grofse, vierseitige Tafeln melzp.: 92—94°. Wird von kochendem Wasser oder Alkohol wieder eführt. Mit Ammoniumcarbonat liefert es das **Amid** $C_{17}H_{14}N_2SO_2 =$ $L_2)(C_6H_5)$, welches in Prismen oder Blättchen krystallisirt.

nsulfonsäure. *Darstellung.* Man erhitzt 500 g Naphtalin mit 400 g lang auf 160° und reinigt die Säure durch Darstellung des Calcium- H, *B.* 3, 196). — Siehe auch α-Dinaphtylsulfon. — Blättrige Krystalle, Bleibt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° unverändert. estillation in Schwefelsäure und Naphtalin.

, *Z.* 1868, 396. — $K.C_{10}H_7SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Wasser), feine eist). Löslich bei 10° in 15 Thln. Wasser und in 115 Thln. Weingeist $_2$. Blättchen. Löslich bei 10° in 76 Thln. Wasser und in 437 Thln. Wein- $_2O$; Blättchen. Zersetzt sich nicht bei 230—240°. Löslich bei 10° in 290 1 1950 Thln. Weingeist. — Pb.$\bar{A}_2 + 1\frac{1}{3}H_2O$ (bei 70°). Schuppen. Löslich 1. Wasser und in 305 Thln. Weingeist.

$_7.SO_2Cl$. Blättchen. Schmelzp. 76°. in Aether schwerer löslich als IKOPAR, *Z.* 1896, 711).

$C_{10}H_7.SO_2Cl_5$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung SO_2Cl in CS_2 oder $CHCl_3$ (WIDMANN, *B.* 12, 960). — Glänzende Würfel nelzp.: 131°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und kochendem Eisessig. schem Kali Dichlornaphtalinsulfonsäure.

$SO_2.NH_2$. Feine Blättchen. Schmelzp.: 212° (217° cor.) (CLÈVE, *Bl.* löslich in Wasser und Aether (MAIKOPAR).

$C_{10}H_7.SO_2.NH(C_2H_5)$. Tafeln. Schmelzp.: 82,5° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).
$.SO_2.NH(C_6H_5)$. Lange Nadeln. Schmelzp. 132° (CARLESON).
$_0H_7.SO_2.NH(C_{10}H_7)$. Nadeln. Schmelzp.: 177,5° (CARLESON).

sulfonsäuren $C_{10}H_6(SO_3H)_2$. Bei vierstündigem Erhitzen von 1 Thl. hln. Vitriolöl auf 160° entstehen, in etwa gleicher Menge, 2 isomere Erhitzt man länger und höher (z. B. 24 Stunden lang auf 180°), so

entsteht fast nur β-Säure, da unter diesen Umständen die α-Säure in die β-Säure geht. Das Säuregemisch wird an Kali gebunden, die gemischten Kaliumsalz PCl_5 behandelt und die gebildeten Chloride durch Krystallisation aus heifsem l getrennt. Das Chlorid der β-Säure ist darin viel weniger löslich. Aus den Chl stellt man, durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, die Sulfonsäuren dar (MERZ, I *B.* 9, 592).

a. α-Naphtalindisulfonsäure. Sehr zerfliefsliche, lange Nadeln. Wenig lösl kalter, concentrirter Salzsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in talin und Schwefelsäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Dioxynaphtalin $C_{10}H_6$ Mit überschüssigem Phosphorbromid entsteht δ-$C_{10}H_6Br_2$. — Die Salze krystal leichter und sind in Wasser und Alkohol löslicher als jene der β-Säure. Sie ve alles Krystallwasser erst oberhalb 200°, zersetzen sich aber nicht bei 300°. Saure existiren nicht. — $Na_2.C_{10}H_6S_2O_6 + 6H_2O$. Glänzende Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Sa sich in 2,2 Thln. Wasser von 18°. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Sa sich bei 18° in 1,4 Thln. Wasser. — $Ca.\bar{A} + 6H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Sa sich in 6,2 Thln. Wasser von 18°. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Lange, breite Nadeln. 1 Thl. (wa löst sich bei 19° in 82,2 Thln. Wasser. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Leicht in Nadeln.

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Vier- oder sechsseitige Platten (aus Benzol). Sch 157—158°. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in 7,5 Thln. Benzol bei 14°. löslich in Aether, sehr leicht in Eisessig.

Amid $C_{10}H_{10}N_2SO_4 = C_{10}H_6(SO_2.NH_2)_2$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 242 Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und in Weingeist.

b. β-Naphtalindisulfonsäure. Kleine Blättchen. Zerfliefst sehr langsam Luft. Giebt beim Schmelzen mit Kali β-Naphtolsulfonsäure und dann β-Dioxyna Verhält sich sonst ganz wie die α-Säure. — $Na_2.C_{10}H_6S_2O_6 + H_2O$. Warzen. wasserfreies Salz löst sich in 8,4 Thln. Wasser von 19°. — $K_2.\bar{A}$. Nadeln. Löslich in 1 Wasser von 18°. — $Ca.\bar{A}$. Krystallisirt schwer. Löslich in 16,2 Thln. Wasser von 1 einmal ausgeschiedene Salz löst sich nur sehr langsam wieder auf. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Das trockne Salz geht nur langsam in Lösung. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Krystallinische Kr Wasser viel weniger löslich als das α-Salz.

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 226°. Nicht flüchtig. in 220,7 Thln. Benzol bei 14°. Wenig löslich in kaltem Eisessig, fast gar nicht in

Amid $C_{10}H_6(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Nadeln (aus siedendem Fuselöl). Schmil bei 305°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, und Benzol.

3. **Naphtalintetrasulfonsäure** $C_{10}H_4(SO_3H)_4$. *Bildung.* Durch Erhit Naphtalin mit Vitriolöl und P_2O_5 auf 260° (SENHOFER, *B.* 8, 1486). — $Ba_2.C_{10}$ Krystalle.

4. **Chlornaphtalinsulfonsäure** $C_{10}H_6Cl.SO_3H$. *Bildung.* Aus Chlornapht Vitriolöl bei 140° (ZININ, *J. pr.* 33, 36). — Butterähnliche Masse, löslich in Wa Alkohol. — $Ba(C_{10}H_6ClSO_3)_2$ (bei 150°). Mikroskopische Krystalle, schwer löslich i

Wahrscheinlich ist mit dieser Säure identisch eine Chlornaphtalinsulfo welche CLÈVE (*Bl.* 26, 540) darstellte durch Austausch von NO_2 gegen Cl in der naphtalinsulfonsäure. CLÈVE's Säure giebt beim Behandeln mit PCl_5 γ-Dichlorn

5. **Dichlornaphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_5Cl_2.SO_3H$. a. Dichlornaphtalin fonsäure. *Bildung.* Beim Kochen des Tetrachlorids der α-Naphtalinsulfonsä alkoholischem Kali. $C_{10}H_7.SO_2Cl_5 + H_2O = C_{10}H_5Cl_2.SO_3H + 3HCl$ (WIDMANN 2231). — Lange, platte, glänzende Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser beim Behandeln mit überschüssigem Phosphorchlorid γ-Trichlornaphtalin. — D krystallisiren und lösen sich schwer in Wasser. — $Na.C_{10}H_5Cl_2.SO_3 + H_2O$. Lang Säulen. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln. Verliert $1H_2O$ im Exsiccator. 1 Thl. des getrockneten Salzes löst sich in 115 Thln. Wasser bei 15°. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättc lich in 145 Thln. siedendem Wasser und in 1270 Thln. bei 14°. — $Ba.\bar{A}_2$. Aeufserst kl feine Nädelchen. Löslich in 1650 Thln. kalten Wassers. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Blätter in kleinen Nadeln krystallisirende Bleisalz löst sich in 700 Thln. kalten Wassers. $+ 2H_2O$. Glänzende Nadeln.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$. Schuppen oder Nadeln (aus Eisessig). Schmelz Leicht löslich in Benzol und in kochendem Eisessig (WIDMANN, *B.* 12, 2229).

Amid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2.NH_2$. Platte Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 2 was löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

b. Dichlornaphtalin-β-Sulfonsäure. *Bildung.* Durch Zersetzen des chlorids der β-Naphtalinsulfonsäure mit alkoholischem Kali (WIDMANN, *B.* 12,

lich concentrirte warme Lösung der Säure erstarrt beim Erkalten zur Gallerte. sind meist schwer löslich, und manche von ihnen scheiden sich, wie die e, in gallertartigen Massen aus, die aus äufserst feinen, mikroskopischen stehen. Beim Behandeln mit überschüssigem Phosphorchlorid liefert die Säure aphtalin. — $K.C_{10}H_5Cl_2.SO_3 + 5H_2O$. Scheidet sich aus einer warmen, nicht gesung gallertartig ab. Löslich in 40 Thln. Wasser von 14°. Krystallisirt aus siedend centrirter Lösung mit $2^1/_2H_2O$ und beim Eindampfen der Lösung mit $1^1/_2H_2O$. — H_2O. Nadeln. Löslich in 760 Thln. Wasser von 15°. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 13H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. ln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert im Exsiccator $2^1/_2H_2O$. 1 Thl. I_2O haltenden Salzes löst sich in 450 Thln. kalten Alkohols (spec. Gew. = 0,82). — H_2O. Blätter; sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallpulver, sehr ich in kaltem Wasser.

rid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$. Feine Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 133°. Leicht Benzol und CS_2 (WIDMANN, *B.* 12, 961).

. $C_{10}H_5Cl_2.SO_2.NH_2$. Kugelförmig vereinigte, äufserst feine Nadeln (aus Alkohol). nter Zersetzung gegen 245°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. (*J. pr.* 33, 37) stellte durch Behandeln von (welchem?) Dichlornaphtalin mit ure eine Dichlornaphtalinsulfonsäure dar, deren Kalium- und Baryumeinen Nadeln krystallisirten und sich schwer in Wasser lösten.

hlornaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_4Cl_3.SO_3H$. *Bildung.* Aus (β?)-Trichlor- und rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 299). — Das Kaliumsalz ist artige, aus mikroskopischen Krystallen bestehende Masse. Es löst sich leicht in sser und fast gar nicht in kaltem. — Das Baryumsalz ist ein gallertartiger Nieder- sich in 300—400 Thln. siedenden Wassers löst.

achlornaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_3Cl_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus (β?)-Tetrachlor- und rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 300). — $K.C_{10}H_3Cl_4SO_3$. Krys- Flocken. Leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in kochendem Wasser, ch in kaltem.

naphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_6Br.SO_3H$. a. α-($α_1α_2$-)Bromnaphtalinsulfon- *ildung.* Durch Auflösen von α-Bromnaphtalin in rauchender Schwefelsäure , *A.* 72, 298). Man sättigt die Säure mit Kali und krystallisirt das Kalium- lkohol um. — Breite Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. : 138—139° (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 303). Giebt mit über- Phosphorbromid β-Dibromnaphtalin; einmal wurde aber auch ε-Dibromnaphtalin (Es entstehen also bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf α-$C_{10}H_7Br$ zwei en?) (JOLIN, *Bl.* 28, 516). Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleon- alsäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali kein Bromnaphtol (MELDOLA, *B.* 12, 1964). : OTTO, *A.* 147, 184. — $Ca(C_{10}H_6BrSO_3)_2 + 3H_2O$. Kleine Blättchen, löslich in . Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Aehnelt dem Calciumsalz. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Un- rystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol.

rid $C_{10}H_6Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 86—87° (JOLIN). Bei llung des Chlorids (aus dem Natriumsalz mit PCl_5) entsteht auch das isomere, krystallisirende und bei 115—116° schmelzende Bromid der Chlornaptalin- $C_{10}H_6Cl.SO_2Br$ (GESSNER, *B.* 9, 1504).

id $C_{10}H_6Br.SO_2Br$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 114,5° (JOLIN).

. $C_{10}H_6Br.SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 190° (JOLIN),). Schwer löslich in heifsem Wasser, viel leichter in heifsem Alkohol.

n-α-Naphtalinsulfonsäure. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen n α-Naphtalinsulfonsäure mit Brom (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS). — Syrup; Exsiccator langsam krystallinisch und schmilzt dann bei 104°. Leicht löslich und Alkohol. Giebt mit überschüssigem Phosphorbromid γ-Dibromnaphtalin. $_6Br.SO_3$. Spiefse. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

rid $C_{10}H_6Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol oder Aether). Schmelzp.: 90° (JOLIN, 7).

. $C_{10}H_6Br.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 205° (JOLIN).

n-β-Naphtalinsulfonsäure. *Bildung.* Durch Bromiren von β-Naphtalin- e (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). — Mikrokrystallinische Masse. Schmelzp.: 62°. Aether (Unterschied von Brom-α-Naphtalinsulfonsäure und von $α_1α_2$-$C_{10}H_6Br$. $K.C_{10}H_6Br.SO_3$. Kleine Täfelchen.

rom-β-Naphtalinsulfonsäure $C_{10}H_5Br_2.SO_3H$. *Bildung.* Durch Bromiren phtalinsulfonsäure (JOLIN, *Bl.* 28, 517). — Krystallinisch. Giebt mit über- Phosphorbromid γ-Tribromnaphtalin.

Chlorid $C_{10}H_5Br_2.SO_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 108—109°.

Amid $C_{10}H_5Br_2.SO_2.NH_2$. Krusten. Schmelzp.: 237—238°.

Durch Behandeln von (β?) Dibromnaphtalin mit rauchender Schwefelsäure LAURENT (*A.* 72, 299) eine Dibromnaphtalinsulfonsäure dar, deren Baryu ein flockiger, aus mikroskopischen Krystallen gebildeter Niederschlag war.

10. **Nitronaphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_6(NO_2).SO_3H$. a. α-($α_1$-$α_2$-)Nitronaph sulfonsäure $C_{10}H_6(NO_2).SO_3H + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von α-Nitrona in rauchender Schwefelsäure (LAURENT). Beim Nitriren von α-Naphtalinsulfonsäure (*Bl.* 24, 507). — Hellgelbe, flache Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in A wenig löslich in verdünnter Schwefelsäure. Schmeckt sehr bitter. Verliert im Ex $2H_2O$. Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam sofort in Schwefelsäure und N amin (CLAUS, *B.* 10, 1304).

Salze: CLÈVE. — $NH_4.C_{10}H_6(NO_2)SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. $+ H_2O$. Hexagonale Tafeln. Löslich in 47 Thln. Wasser bei 15°. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $+ 2H_2O$. Flache Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. — B $3H_2O$. Aehnelt dem Calciumsalz. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. — $+ 2H_2O$. Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Krystalle, wenig löslich in Wasser. — Nach SCHMIDT u. SCHAAL (*B.* 7, 1369) sollen das Ca-, Ba- und Ag-Salz mi in Warzen und das Bleisalz mit $2H_2O$ in Blättchen krystallisiren.

Aethylester $C_{12}H_{11}NSO_5 = C_2H_5.C_{10}H_6(NO_2)SO_3$. *Darstellung.* Aus dem S und Jodäthyl. — Gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und in koc Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und Aether. Schmelzp.: 101° (CLÈVE).

Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 11

Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Gelbliche, flache Prismen. Schmelzp.: 225°. U in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in kochendem

Nitro-β-Naphtalinsulfonsäuren. Beim Nitriren von β-Naphtalinsulfons stehen 2 (β und δ) oder 3 (?) Nitrosulfonsäuren. Man trennt sie durch Darstell Baryumsalze, wobei zunächst das weniger lösliche Salz der β-Säure sich abscheid dem übrig bleibendem Gemisch der Säuren stellt man die Chloride dar und tren durch Krystallisation aus Eisessig oder CS_2. Das Chlorid der δ-Säure ist wenige

b. β-Nitronaphtalin-β-Sulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 444). Gelbe Nadeln in Alkohol und sehr leicht in Wasser. — $NH_4.C_{10}H_6(NO_2)SO_3$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$ Krusten, ziemlich leicht löslich. — $K.\bar{A}$. Dünne Tafeln, wenig löslich in kaltem W $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dünne, gelbe Blättch lich in 782 Thln. Wasser von 22°. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln, wenig löslich i Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Körner. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Wenig löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_6(NO_2).SO_3$. Kleine, gelbliche, flache Nadeln. Schmelz

Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 125,5°. G PCl_5 η-Dichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 180°. S löslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

c. δ-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure. *Bildung* und *Darstellung* siehe β-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 414). — Gelbe, sehr leicht in Wasser Krystalle. — $Ba(C_{10}H_6NO_2.SO_3)_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in heiße — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Aehnelt dem Baryumsalze. — $Ag.\bar{A}$. Gelbe Nadeln, ziemlich heißem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_6(NO_2)SO_3$. Flache gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmel

Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Große Prismen. Schmelzp.: 169°. Wenig l CS_2 oder Essigsäure. Giebt mit PCl_5 θ-Dichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 21

11. **Amidonaphtalinsulfonsäuren** (Naphtalidinsulfonsäuren) $NH_2.C_{10}$ a. α-Naphtalidinsulfonsäure. *Bildung.* Durch Erhitzen gleicher Moleküle talidin und Vitriolöl auf 180—200° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1948). — Se Nadeln. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Liefert petriger Säure eine Naphtolsulfonsäure, die beim Erhitzen mit Wasser auf α-Naphtol und H_2SO_4 zerfällt.

b. α($α_1$-$α_2$-)Naphtalidinsulfonsäure $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + H_2O$. *Darstellu* Kochen von α-Nitronaphtalinsulfonsäure mit Schwefelammonium (SCHMIDT, SCHAAL, *B* CLÈVE, *Bl.* 24, 511). — Feine Nadeln. Die Salze sind meist sehr leicht lösl Lösungen zeigen eine grünliche Fluorescenz. Giebt mit salpetriger Säure eine sulfonsäure, welche beim Schmelzen mit Kali in Dioxynaphtalin übergeht.

Salze: CLÈVE. — $Na.C_{10}H_6(NH_2)SO_3 + H_2O$. Blättchen. — $K.\bar{A} + H_2O$. N

H_2O. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Dreieckige Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Prismen. — H_2O. Warzen.

phtalidin-β-Sulfonsäure $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Durch von β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 447). — Feine Nadeln. rt auch wasserfrei in rhombischen Tafeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. n Erhitzen mit Salzsäure auf 200° unverändert. Schwer löslich in kaltem iel leichter in heifsem. — $Na.C_{10}H_8(NH_2)SO_3 + 4H_2O$. Dünne, rhombische Tafeln. H_2O. Gelbe Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Glänzende, gelbe Rhomboëder. — $Ca.\bar{A}_2$ Glänzende Rhomboëder. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Gelbliche, flache Nadeln. Ziemlich wenig Wasser.

-) Naphtalidinsulfonsäure, (Naphtionsäure) $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$. Beim Kochen von α-Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfit (PIRIA, *A.* 78, 31). ärmen von Naphtylamin mit rauchender Schwefelsäure (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* — Kleine glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem was leichter in heifsem. Kaum löslich in Alkohol. Verkohlt beim Erhitzen, chmelzen. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Wird von Oxyteln leicht zerstört, ohne dafs hierbei Naphtochinon entsteht. Die Lösungen zeigen eine intensive rothblaue Fluorescenz. Durch Behandeln mit HNO_2 ann aus dieser Säure β-$C_{10}H_6Cl_2$ dargestellt werden.

e: PIRIA. — $Na.C_{10}H_6(NH_2).SO_3 + 4H_2O$. Grofse monokline Prismen. Wird aus gten Lösung durch feste Alkalien gefällt. Verliert bei 80° $3\frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A}$. Sehr chen. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange Prismen. Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur) in monoklinen Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Grofse monokline Krystalle, leicht Wasser, fast unlöslich in Alkohol. $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Blätter (SCHMIDT, SCHAAL). — H_2O. Kleine rothe Nadeln oder Körner. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Al- $Ag.\bar{A} + H_2O$. Pulvriger Niederschlag; löst sich etwas in warmem Wasser und krysaus beim Erkalten. — $Ag.\bar{A}.2NH_3 + H_2O$. Körnige Krystalle; scheidet sich aus der lischen Lösung des Silbersalzes ab.

aphtalidin-β-Sulfonsäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von δ-Nitroinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 415). — Silberglänzende Blättchen.

naphtamsäure $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Naphtionder Einwirkung von Ammoniumsulfit auf Nitronaphtalin (PIRIA, *A.* 78, 54). — *ng.* Man kocht 1 Thl. (rohes) Nitronaphtalin mit 5 Thln. Alkohol und 5 Thln. sulfitlösung (spec. Gew. = 1,24), unter beständigem Zusatz von etwas Ammoniumlamit die Lösung nie sauer wird, bis die Lösung auf Zusatz von Wasser kein Nitromehr abscheidet. Man hebt dann die obere alkoholische Schicht ab und verdunstet r öligen Consistenz. Nach 24stündigem Stehen hat sich dann thionaphtamsaures abgeschieden. Die Mutterlauge von diesem Salz giebt beim Versetzen mit HCl einen g von Naphtionsäure.

reie Säure existirt nicht: sie zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in nin und Schwefelsäure. Die Salze krystallisiren meist in Blättern, sind leicht d ziemlich beständig in Gegenwart von freien Alkalien. Sie sind meist röthlich hystblau gefärbt.

mmoniaksalz krystallisirt in rothen, glimmerartigen Blättchen. Es löst sich leicht und Alkohol. — $K.C_{10}H_6(NH_2)SO_3$. Grofse, perlmutterglänzende Blättchen. Leicht reinem Wasser, wenig in einer Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Kali; ich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothe Blättchen. — $C_2H_3O_2.Pb.C_{10}H_8NSO_3$. Durch Fällen einer kochenden Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat und etwas — Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser.

nyl-β-Naphtylamintrisulfonsäure $C_{16}H_{10}N(HSO_3)_3$. *Darstellung.* Durch Er- Phenyl-β-Naphtylamin mit 6 Thln. Vitriolöl auf 100° (STREIFF, *A.* 209, 160). — isch. $Ba_3(C_{16}H_{10}NS_3O_9)_2$. Undeutliche Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

nyl-α-Naphtylamintetrasulfonsäure $C_{16}H_9N(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch on Phenyl-α-Naphtylamin $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$ mit 6 Thln. Vitriolöl auf 100° (STREIFF, 56). — $Ba_2.C_{16}H_9NS_4O_{12}$. Krystallinisch, leicht löslich in Wasser.

zonaphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_6\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. a. α-Diazonaphtalinsulfon- *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit wässrigem Alkohol an- α-Naphtalidinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 24, 512). — Gelbes Krystallpulver, wenig iebt beim Kochen mit Wasser eine Naphtolsulfonsäure $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$, und eine Bromnaphtalinsulfonsäure.

onaphthionsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtionsäure mit salsäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 241). — Gelbes Krystallpulver. Detonirt durch Erhitzen

oder durch einen heftigen Schlag. Giebt beim Kochen mit Wasser eine Napht säure und mit Salzsäure eine Chlornaphtalinsulfonsäure, welche bei der Einwirk PCl_5 in β-$C_{10}H_6Cl_2$ übergeht.

15. o-**Nitrophenolazonaphthionsäure** $C_{16}H_{11}N_3SO_6$ = OH. $C_6H_3(NO_2)$.N (SO_3H). *Bildung.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von Di thionsäure in eine alkalische Lösung von o-Nitrophenol (STEBBINS, *Am. Chem.* — Die freie Säure bildet rothbraune, mikroskopische Nadeln; sehr leicht löslich in Zerfällt mit Sn und HCl in Naphthionsäure und o-Nitroamidophenol. — Na.C_{16}H Braunes Krystallpulver, leicht löslich in Wasser.

Naphtalinsulfinsäuren $C_{10}H_7.SO_2H$. Durch Eintragen von Natriumamal eine heiße ätherische Lösung von α- oder β-Naphtalinsulfochlorid scheiden Natriumsalze der α-, resp. β-Naphtalinsulfinsäure aus. Aus den Chlori Naphtalindisulfonsäuren gelingt es aber nicht, Naphtalindisulfinsäuren darzustellen (G *B.* 9, 1500).

1. α-Naphtalinsulfinsäure. Glänzende Schüppchen, welche erst bei hoh peratur schmelzen. Schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser, weit leichter in mäßig löslich in Alkohol; schwer in Aether. Wird durch verdünnte Salzsäure in Naphtalin und SO_2 zerlegt. — K.$C_{10}H_7SO_2$ + $^1/_2H_2O$. Schüppchen. — Ba.$\bar{A}_2$ + Feine, seidenglänzende Nadeln. Löslich in 201 Thln. Wasser von 14°, und in 50 Thl dem Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O. Lange Nadeln, Reichlich löslich in Wasser und Al Ag.$\bar{A}$. Schuppen; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. β-Naphtalinsulfinsäure. Glanzloses, mikrokrystallinisches Pulver. Sc 105°. Nicht schwer löslich in reinem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt dünnter Salzsäure schon bei 150° in Naphtalin und SO_2. — K.$C_{10}H_7SO_2$ + Schüppchen. — Mg.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. Schüppchen; leichter in Alkohol löslich als in Wasser. + $3H_2O$. Glanzloses Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$. glänzende Nadeln. Löslich in 21,5 Thln. Wasser von 15° und in 16 Thln. siedenden

Chlornaphtalinsulfinsäure $C_{10}H_6Cl.SO_2H$. *Bildung.* Beim Behande ätherischen Lösung von Chlornaphtalinsulfobromid (erhalten bei der Einwirk PCl_5 auf α-Bromnaphtalinsulfonsäure) mit Natriumamalgam (GESSNER). — Feine (aus Alkohol). — Ba$(C_{10}H_6ClSO_2)_2$ + $1^1/_2H_2O$. Glänzende Schuppen, fast unlöslich in

Bromnaphtalin-β-Sulfinsäure $C_{10}H_6Br.SO_2H$. *Bildung.* Durch Versetz wässrigen Lösung von β-Naphtalinsulfinsäure mit Brom (GESSNER). — Pulve Baryumsalz ist ein körniges Pulver, schwer löslich in Wasser, fast gar Alkohol.

Naphtylsulfone.

Dinaphtylsulfon $C_{20}H_{14}SO_2$ = $(C_{10}H_7)_2SO_2$. Beim Erhitzen von Napht Schwefelsäure entstehen 2 isomere Dinaphtylsulfone (STENHOUSE, GROVES, *B.* vrgl. BERZELIUS, *A.* 28, 39; GERICKE, *A.* 100, 216).

1. α-Dinaphtylsulfon. *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang 8 T kommen reines Naphtalin mit 3 Thln. conc. Schwefelsäure auf 180°, so lange nocl erweicht, lässt dann auf 100° abkühlen und giebt 4 Thle. kochendes Wasser hinzu Erkalten erhält man 2 Schichten, von denen die untere fast reine β-Naphtalinsulfon Die obere Schicht wird mit Wsser destillirt, bis kein Naphtalin mehr übergeht. und CS_2 ausgekocht. Hierbei geht α-Dinaphtylsulfon in Lösung, während β-$(C_{10}H_7)_2SO_2$ zur (STENHOUSE, GROVES). — Prismatische Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 123°. löslich in siedendem Alkohol, mäßig löslich in Aether und in heißem Schwefelkol Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig, sehr wenig in Ligroïn. Löst Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure (?). Wird von Chromsäuregemisch nic griffen, durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig aber leicht oxydirt.

2. β-Dinaphtylsulfon. Seidenartige Nadeln (aus siedendem Alkohol). Sc 177°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, CS_2 oder kaltem Benzol, schwer löslich in und kochendem Aether, ziemlich löslich in heißem Benzol und Eisessig. Löst heißer conc. Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Giebt mit Salp ein Nitroderivat. Verhalten gegen CrO_3 wie bei dem α-Sulfon (STENHOUSE, (— Giebt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180° β-Chlornaphtalin und β-Sulfonaphtali $C_{10}H_7.SO_2Cl$ (CLÈVE, *Bl.* 25, 25).

Phenylnaphtylsulfone $C_{16}H_{12}SO_2$=$C_6H_5.SO_2.C_{10}H_7$. 1. α-Phenylnaphtyl *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren β-Sulfon, beim Erhitzen von gleichen G theilen Naphtalin und Benzolsulfonsäure mit P_2O_5 auf 170—190° (MICHAEL, Ai 10, 585). Man trennt die isomeren Sulfone durch Aetheralkohol, wobei das α-Sulfo auskrystallisirt. — Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5-

wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Sehr leicht löslich in heifsem Benzol oder heifsem Eisessig.

α-Dimethylamidophenylnaphtylsulfon $C_{18}H_{17}NSO = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetramethyldiamidodiphenylmethan, beim Erhitzen von (2 Mol.) Dimethylanilin mit α-Naphtalinsulfochlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$ (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1789). - Krystalle. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° in Chlormethyl, Naphtalin, H_2SO_4 und Anilin. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht α-Thionaphtol und Dimethylanilin. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure werden Pentanitrodimethylanilin und β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure gebildet.

2. β-Phenylnaphtylsulfon. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäure, Naphtalin und P_2O_5; beim Erhitzen von β-Naphtalinsulfonsäure mit Benzol und P_2O_5 auf 180—200° (MICHAEL, ADAIR). Beim Erhitzen eines Gemenges von Naphtalin und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Zinkstaub (CHRUSCHTSCHOW, *B.* 7, 1167); entsteht nicht beim Behandeln von $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Naphtalin und Chloraluminium (OTTO, BECKURTS, *B.* 11, 2069). — Lange, fächerförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 115—116° (M., A.). Besitzt den Glanz des Naphtalins (das α-Sulfon ist glanzlos).

β-Dimethylamidophenylnaphtylsulfon $N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit β-Naphtalinsulfochlorid (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1790). - Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Zink und Salzsäure Dimethylanilin und β-Thionaphtol. Verhält sich gegen Salzsäure wie das α-Sulfon und liefert bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure ebenfalls Pentanitrodimethylanilin und β-Nitro-Naphtalinsulfonsäure.

. **Methylnaphtaline** $C_{11}H_{10} = C_{10}H_7.CH_3$.

1. **α-Methylnaphtalin.** *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Bromnaphtalin und Jodmethyl mit Natrium (FITTIG, REMSEN, *A.* 155, 112). Bei der Destillation von Colophonium mit Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 11, 272). — Flüssig. Siedep.: 231—232°. Spec. Gew. = 1,0287 bei 11,5°. Erstarrt nicht bei — 18°. Giebt bei längerem Kochen mit conc. Salpetersäure Isonaphtoësäure $C_{11}H_8O_2$. — Pikrat $C_{11}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, feine, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117° (CIAMICIAN).

Sulfonsäure $C_{11}H_9.SO_3H$. Bildet schlecht krystallisirte Salze (FITTIG, REMSEN). — $Ba(C_{11}H_9.SO_3)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Menaphtylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thionaphtoësäureamid $C_{10}H_7.CS.NH_2$ mit Zink und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 1, 101). — Aeufserst kaustische Flüssigkeit. Siedep.: 290—293°. Zieht sehr begierig CO_2 an. Die Salze krystallisiren sehr leicht und sind wenig löslich in Wasser. — $C_{11}H_{11}N.HCl$. Lange Nadeln. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

2. **β-Methylnaphtalin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (REINGRUBER, *A.* 206, 375). — Flüssig; erstarrt im Kältegemisch und schmilzt etwas oberhalb — 18°. Siedep.: 242—243°. Spec. Gew. = 1,0042 bei 22° (gegen Wasser von 4°). Mischbar mit absolutem Alkohol, Aether u. s. w. Verflüchtigt sich merklich mit Wasserdämpfen. Wird nicht gefällt durch alkoholische Pikrinsäurelösung. Wird von concentrirten Oxydationsmitteln völlig verbrannt.

Sulfonsäure $C_{11}H_9.SO_3H$. Syrup. — $Ba(C_{11}H_9SO_3)_2$. Kaum krystallinische Krusten.

3. **Kohlenwasserstoffe** $C_{12}H_{12}$.

1. **Dimethylnaphtalin** $C_{10}H_6(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Dibromnaphtalin mit Jodmethyl und Natrium (MONO, *B.* 13, 1517). Beim Glühen von Dimethylnaphtol $(CH_3)_2.C_{10}H_5(OH)$ mit Zinkstaub (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* 13, 1516). — Flüssig. Siedep.: 262—264°. — Das Pikrat bildet orangefarbene Nadeln, die bei 139° schmelzen.

Tribromdimethylnaphtalin $C_{12}H_9Br_3$. Krystalle. Schmilzt über 228° (CANNIZZARO, CARNELUTTI).

2. **Aethylnaphtalin** $C_{10}H_7.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemisches von Bromnaphtalin und Bromäthyl mit Natrium (FITTIG, REMSEN, *A.* 155, 118). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vacuum (CARNELUTTI, *B.* 13, 1671). — Flüssig. Siedep.: 251—252°; spec. Gew. = 1,0184 bei 10° (F., R.). Siedet nicht ganz unzersetzt bei 257—259,5° (i. D.); aber unzersetzt bei 100° (bei 2—3 mm) (CARNELUTTI). Bleibt bei — 14° flüssig. — Das Pikrat bildet feine citronengelbe Nadeln, die bei 98° schmelzen (CARNELUTTI).

Tribromäthylnaphtalin $C_{12}H_9Br_3$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 127° (CARNELUTTI).

Sulfonsäure $C_{12}H_{11}.SO_3H$. Das Baryumsalz $Ba(C_{12}H_{11}SO_3)_2$ ist amorph. — $CuA_2 + 2H_2O$. Hell-blaugrüne, kleine Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

3. **Guajen** $C_{12}H_{12}$. *Bildung.* Bei der Destillation von Guajakharz (BÖTSCH, *M.* 1, 618) oder von Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$ (WIESER, *M.* 1, 602) mit Zinkstaub. — Sublimirt in Blättern, die eine blaue Fluorescenz zeigen. Schmelzp.: 97—98°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt. Wird von CrO_3 in ein Guajenchinon $C_{12}H_{10}O_2$ übergeführt. — Liefert mit Pikrinsäure eine in feinen Nadeln krystallisirte Verbindung, die bei 123° schmilzt und in Alkohol sehr schwer löslich ist.

4. **Acenaphtenhydrür** $C_{12}H_{12}$ — s. Acenaphten $C_{12}H_{10}$.

4. Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$ — s. Anthracen $C_{14}H_{10}$.

5. Idryloktohydrür $C_{15}H_{18}$ — s. Idryl $C_{15}H_{10}$.

XXXIII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} lassen sich aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen durch Entziehung von Wasserstoff. Es gelingt dies, z. B. beim Benzol, schon beim bloſsen Durchleiten dieses Kohlenwasserstoffes durch ein glühendes Rohr. $2C_6H_6 = (C_6H_5)_2 + H_2$. Diese Bildungsweise lässt sich auch noch für die Darstellung von Acenaphten $C_{12}H_{10}$ aus Aethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$ verwerthen. Allgemeiner anwendbar ist indessen die Darstellungsweise der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} durch Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Natrium. $2C_6H_5Br + 2Na = (C_6H_5)_2 + 2NaBr$. Es ist hierbei einerlei, ob das Haloïd im Kern oder in der Seitenkette sich befindet. $2C_6H_4Br.CH_3 + 2Na = CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3 + 2NaBr$. — $2C_6H_5.CH_2Cl + 2Na = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + 2NaCl$.

Ebenso allgemein durchführbar ist die Synthese dieser Kohlenwasserstoffe durch Behandeln eines Gemenges der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und einem Haloïdsubstitutionsprodukte derselben mit Zinkstaub. $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + HCl$. Auch hier ist es wieder einerlei ob das Haloïd im Kerne oder in der Seitenkette sich befindet. Vermuthlich dürfte die Reaktion noch leichter erfolgen bei Anwendung von Chloraluminium; wenigstens liegen schon einige Versuche in dieser Richtung vor; z. B. $CH_2Cl.CH_2Cl + 2C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + 2HCl$.

Ferner entstehen die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} durch Reduktion der Ketone $C_nH_{2n-16}O$ (mit HJ u. s. w.): $(C_6H_5)_2.CO + H_4 = (C_6H_5)_2.CH_2 + H_2O$ — und durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit den Aldehyden $C_nH_{2n}O$. — $CH_3.CHO + 2C_6H_6 = CH_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. Weil hier die Vereinigung unter Wasseraustritt erfolgt, so setzt man dem Gemenge von Aldehyd und Kohlenwasserstoff Vitriolöl zu. Wendet man an Stelle der Aldehyde deren Substitutionsprodukte an, so erhält man natürlich Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} mit Haloïden in der Seitenkette. $CCl_3.CHO + 2C_6H_6 = CCl_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} sind unzersetzt flüchtig und verhalten sich im Allgemeinen den Homologen des Benzols ähnlich. Chlor und Brom z. B. bewirken Substitution im Kern oder in der Seitenkette, je nach der Temperatur bei der Reaktion. Die Substitutionsprodukte mit Haloïden in der Seitenkette verlieren leicht Haloïdsäure und gehen in wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe über.

Bei der Oxydation (durch CrO_3) wird natürlich zunächst der Wasserstoff der Seitenkette angegriffen. Es entstehen Ketone, die je nach ihrer Beständigkeit, einer weiteren Oxydation unterliegen.

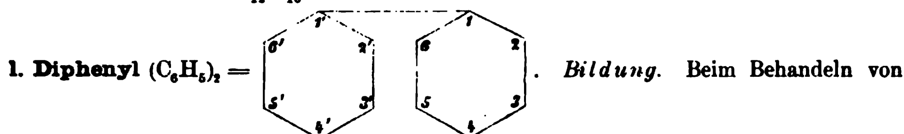
I. $(C_6H_5)_2.CH_2 + O_2 = (C_6H_5)_2.CO + H_2O$. — II. $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_3 + O_2 = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + H_2O$ und $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + H_2O$ und $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. — III. $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + O_2 = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5 + H_2O + O_3 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + 2H_2O + O = 2C_6H_5.CO_2H + H_2O$.

Fehlt es an einer Seitenkette so wird der eine Benzolkern zu CO_2H verbrannt. Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$ liefert bei der Oxydation nur Benzoësäure. Bemerkenswerth ist, dass die Diamidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}, welche die Amidgruppen in

iden Kernen vertheilt enthalten, sehr leicht, infolge von molekularer Umlagerung, s den Hydrazoderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} entstehen. $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$ $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$. Es genügt die Hydrazoderivate mit Säuren zu erwärmen, um se Umwandlung hervorzurufen.

Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{10}$.

1. **Diphenyl** $(C_6H_5)_2$ =



. *Bildung.* Beim Behandeln von rombenzol C_6H_5Br mit Natrium (FITTIG, *A.* 121, 363). Beim Durchleiten von Benzoldämpfen urch ein glühendes Rohr (BERTHELOT, *Z.* 1866, 707). Beim Behandeln von Phenol it Kalium bei 240° (CHRISTOMANOS, *B.* 9, 83). Beim Ueberleiten des Dampfes von nzoësaurem Ammoniak über glühenden Baryt (BaO) (LAURENT, CHANCEL, *J.* 1849, 327); i der Destillation von Kaliumbenzoat mit Kalikalk (CHANCEL, *J.* 1849, 326). Entsteht, eben Benzophenon, bei der Destillation von Calciumbenzoat (CHANCEL, *A.* 80, 287; ÖNNER, *A.* 151, 50). Beim Glühen von Phtalsäureanhydrid mit Kalk (ANSCHÜTZ, CHULTZ, *A.* 196, 48). (In allen diesen Fällen dürfte das Diphenyl dem zuerst gebildeten enzol seine Entstehung verdanken). — Aus dem bei der Vergasung von Fichtenharz haltenem Theer stellten PELLETIER u. WALTER (*P.* 44, 81) und DUMAS (*J. pr.* 14, 214) etanaphtalin $C_{10}H_8$ dar, das wahrscheinlich nur Diphenyl war, vielleicht gemengt it Reten $C_{18}H_{18}$ (?). — *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von kochendem Benzol durch nen Kohlensäurestrom in eine hell rothglühende, in der Mitte mit Bimssteinstücken gefüllte, serne Röhre (LÜDDENS, *B.* 8, 870). — Man lässt langsam (alle 3 Sekunden einen Tropfen) nzol durch eine schief gestellte, im HOFMANN'schen Gasofen zum Glühen erhitzte, eiserne hre tropfen (SCHULTZ, *B.* 9, 547). — Man lässt die Dämpfe von Benzol und Zinntetrachlorid rch ein hell rothglühendes Rohr streichen (SMITH, *B.* 12, 722; vgl. ARONHEIM, *B.* 9, 1898). - Grofse, glänzende Blätter (aus Alkohol); monokline Tafeln (BODEWIG, *J.* 1879, 376; gl. CALDERON, *J.* 1880, 372). Schmelzp.: 70,5° (FITTIG); Siedep.: 254° (i. D.) (SCHULTZ, *A.* 74, 205). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether, weniger in kaltem. Wird von rdünnter Salpetersäure oder Chromsäuregemisch nicht angegriffen, liefert aber beim Behandeln mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig Benzoësäure. Ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Phosphor ist selbst bei 280° ohne Wirkung (SCHULTZ).

Uebersicht der Diphenylderivate: SCHULTZ, *A.* 207, 363.

Dekahydrodiphenyl (?) $C_{12}H_{20}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbazolin $C_{12}H_{15}N$ (S. 1235) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300—360° (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 356). — Siedep.: 225°.

Chlordiphenyl $C_{12}H_9Cl = C_6H_4Cl.C_6H_5$. 1. o-Chlordiphenyl. *Bildung.* Entsteht, neben p-Chlordiphenyl, beim Einleiten von Chlor in, mit $SbCl_5$ versetztes, Diphenyl (KRAMERS, *A.* 189, 142). — Monokline Doppelpyramiden. Schmelzp.: 34°; Siedep.: 267—268°. Sehr löslich in Ligroïn, zerfliefst in Aether. Giebt bei der Oxydation (durch CrO_3 und Eisessig) o-Chlorbenzoësäure. Löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Sulfonsäuren.

2. m-Chlordiphenyl (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-chlorbenzoësaurem Calcium mit Phenolkalium. $(C_7H_4ClO_2)_2Ca + 2C_6H_5OK = 2C_{12}H_9Cl + CaCO_3 + K_2CO_3$ (PFANNKUCH, *J. pr.* [2] 6, 106). — Schmelzp.: 89°.

3. p-Chlordiphenyl. *Bildung.* Beim Chloriren von Diphenyl (KRAMERS). Beim Behandeln von Oxydiphenyl $C_{12}H_9(OH)$ mit PCl_5 (SCHULTZ, *A.* 174, 209). — Dünne Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75,5°; Siedep.: 282°. Etwas weniger löslich als o-Chlordiphenyl. Giebt bei der Oxydation p-Chlorbenzoësäure.

p-Dichlordiphenyl $C_{12}H_8Cl_2 = C_6H_4Cl.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Diphenyl oder beim Durchleiten von Chlorbenzol C_6H_5Cl durch ein glühendes Rohr (KRAMERS, *A.* 189, 138 u. 145). Aus Benzidin $C_6H_4(NH_2).C_6H_4(NH_2)$ durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GRIESS, *J.* 1866, 463). Beim Behandeln von γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ mit PCl_5 (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 339). — Prismen oder kleine Nadeln. Schmelzp.: 148°; Siedep.: 315°. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure p-Chlorbenzoësäure.

Pentachlordiphenyl $C_{12}H_5Cl_5$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von PCl_5 auf γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ (SCHMIDT, SCHULTZ). — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 179°; siedet weit über 360°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol; löslich in Eisessig (DÖBNER, *B.* 9, 130).

Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$. *Bildung.* Bei anhaltendem Chloriren von Diphenyl,

in Gegenwart von Jod, zuletzt bei 350° (RUOFF, *B.* 9, 1491). Ditolyl $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ liefert bei völligem Chloriren Perchlordiphenyl und CCl_4 (MERZ, WEITH, *B.* 12, 677). — Glänzende Körner (aus Benzol). Schmilzt nicht bei 270°. Kaum löslich in Alkohol, Aether u. s. w., löslich in siedendem Benzol. Wird von $SbCl_5$ bei 350° nicht verändert.

Bromdiphenyle $C_{12}H_9Br = C_6H_5.C_6H_4Br$. 1. o-Bromdiphenyl. *Bildung.* Aus o-Nitrodiphenyl, durch Austausch von NO_2 gegen Br (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 353). — Bleibt bei −20° flüssig. Riecht nach Orangen. Siedep.: 296—298°. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 o-Brombenzoësäure.

2. p-Bromdiphenyl. *Bildung.* Durch Versetzen einer kaltgehaltenen Lösung von Diphenyl in CS_2 mit Brom (SCHULTZ, *A.* 174, 207). — Lamellen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°; Siedep.: 310° (i. D.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, leicht in Aether, CS_2, Benzol. Giebt bei der Oxydation p-Brombenzoësäure.

p-Dibromdiphenyl $C_{12}H_8Br_2 = BrC_6H_4.C_6H_4Br$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Diphenyl mit Wasser und Brom (FITTIG, *A.* 132, 204). Aus Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ durch Austausch von NH_2 gegen Br (GRIESS, *J.* 1866, 463). — Ziemlich grofse, monokline Prismen (aus Benzol) (SHADWELL, *A.* 203, 123). Schmelzp.: 164°; Siedep.: 355—360° (SCHULTZ). Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) p-Brombenzoësäure (SCH.).

p-Dijoddiphenyl $C_{12}H_8J_2 = C_6H_4J.C_6H_4J$. *Bildung.* Durch Behandeln von Benzidin mit HNO_2 und HJ (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 333). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 202°. Giebt bei der Oxydation p-Jodbenzoësäure. Schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in heifsem.

Nitrodiphenyle $C_{12}H_9NO_2 = C_6H_5.C_6H_4(NO_2)$. 1. o-Nitrodiphenyl. *Darstellung.* Man versetzt eine auf 60° erwärmte Lösung von 15 g Diphenyl in 60 g Eisessig mit einem Gemisch von 48 g rauchender Salpetersäure und 48 g Eisessig. Nach längerem Stehen scheidet sich p-Nitrodiphenyl aus, während o-Nitrodiphenyl gelöst bleibt (LÜDDENS, *B.* 8, 871). — Dünne Blätter oder dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 37°; siedet unzersetzt bei etwa 320° (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 352). Wird von Oxydationsmitteln entweder gar nicht angegriffen oder völlig verbrannt. Liefert beim Austausch von NO_2 gegen Br o-Bromdiphenyl und beim Behandeln mit HNO_3 o-p-Dinitrodiphenyl.

2. p-Nitrodiphenyl. *Darstellung.* Man kocht 5 Thle. Diphenyl mit 10 Thln. Eisessig und 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), — oder man lässt 2 Thle. sehr fein gepulvertes Diphenyl einige Tage lang mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Cew. = 1,45) stehen, fällt mit Wasser und entfernt unverändertes Diphenyl durch Destillation mit Wasser (SCHULTZ, *A.* 174, 210). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Siedep.: 340° (i. D.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Giebt bei der Oxydation p-Nitrobenzoësäure.

PFANNKUCH, (*J. pr.* [2] 6, 106) will durch Erhitzen von Calcium-m-Nitrobenzoat mit Phenolkali ein bei 86° schmelzendes m-Nitrodiphenyl erhalten haben. SCHULTZ beobachtete bei dieser Reaktion die Bildung eines bei 157° schmelzenden Körpers.

Dinitrodiphenyle $C_{12}H_8N_2O_4 = NO_2.C_6H_4.C_6H_4.NO_2$. 1. p-p-Dinitrodiphenyl $NO_2 : NO_2 = 4 : 4'$). *Bildung.* Entsteht, neben Isodinitrodiphenyl, beim Nitriren von Diphenyl (FITTIG, *A.* 124, 276). — *Darstellung.* Man übergiefst 3 Thle. Diphenyl mit 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und 1 Thl. Vitriolöl und kocht kurze Zeit, sobald die heftige Einwirkung vorüber ist. Man fällt mit Wasser und entfernt durch Auskochen mit Alkohol das leichter lösliche Isodinitrodiphenyl (SCHULTZ, *A.* 174, 221). — Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 233° (SCH.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in heifsem. Bleibt beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure unverändert. Geht durch Reduktion in Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ über.

2. o-Nitro-p-Nitrodiphenyl (Isodinitrodiphenyl) ($NO_2 : NO_2 = 2 : 4'$). *Darstellung.* Wird aus den Mutterlaugen von der Darstellung des p-p-Dinitrodiphenyls erhalten (FITTIG). — Lange monokline Spiefse (FOCK, *A.* 207, 350). Schmelzp.: 93,5°. Sehr leicht löslich in heifsem Weingeist. Kann durch Reduktion u. s. w. in p-Brom-o-Nitrodiphenyl umgewandelt werden.

Tetranitrodiphenyl $C_{12}H_6(NO_2)_4$. *Bildung.* Durch Behandeln von Diphenyl mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure (LOSANITSCH, *B.* 4, 405). — Amorph. Schmelzp.: 140°. Etwas löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Dichlordinitrodiphenyl $C_{12}H_6Cl_2(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Dichlordiphenyl mit rauchender Salpetersäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 340). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Benzol.

Bromnitrodiphenyle $C_{12}H_8Br(NO_2) = C_6H_4Br.C_6H_4(NO_2)$. 1. p-Brom-p-Nitrodi-

Bildung. Beim Kochen von p-Bromdiphenyl mit Salpetersäure (spec. Gew. Aus Amidonitrodiphenyl durch Austausch von NH_2 gegen Br (SCHULTZ, *A.* 174, ange Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 173°. Verflüchtigt sich fast unzersetzt 360°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem, leichter in Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) p-Brombenzoësäure und ızoësäure.

romnitrodiphenyl (Br : NO_2 = 4 : 2[1]). *Bildung.* Entsteht, neben p-Bromnyl, und bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung dieses Bildet sich auch aus Isoamidonitrodiphenyl durch Austausch von NH_2 gegen LTZ, *A.* 174, 220; 207, 351). — Krystalle. Schmelzp.: 65°. Destillirt bei unzersetzt. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure p-Brome.

omdinitrodiphenyl $C_{12}H_6Br_2(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibromnit rauchender Salpetersäure (FITTIG, *A.* 132, 206). — Haarfeine Nadeln (aus Schmelzp.: 148° (SCHULTZ, *A.* 174, 219). Sehr schwer löslich in siedendem eichter in Benzol. Wird von CrO_3, in essigsaurer Lösung, nicht angegriffen.

odiphenyle $C_{12}H_{11}N = C_6H_5.C_6H_4(NH_2)$. 1. o-Amidodiphenyl. *Bil-* eim Behandeln von o-Nitrodiphenyl mit Zinn und Eisessig (LÜDDENS, *B.* 8, chmelzp.: 44—45°.

nidodiphenyl (Xenylamin). *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitro (OSTEN, *B.* 7, 170; SCHULTZ, *A.* 174, 212). Findet sich in den hoch-Rückständen von der Fabrikation des Anilins (HOFMANN, *J.* 1862, 344). — Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 48—49° (O.); Siedep.: 322° as löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

: HOFMANN; OSTEN. — $C_{12}H_{11}N.HCl$. Kleine Blättchen oder Nadeln; — $(C_{12}H_{11}N.$ + $2H_2O$. Gelbe Blättchen, wird nach dem Trocknen graugelb. Schwer löslich Alkohol. — $C_{12}H_{11}N.HNO_3$. Tafeln, leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_{12}H_{11}N)_2$. lättchen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{12}H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Lange cht löslich in Alhohol und Aether.

ylamidodiphenyl $C_{16}H_{19}N = C_6H_5.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei enthaltendem von p-Amidodiphenyl mit Jodäthyl und Silberoxyd (HOFMANN). — Lange Schmilzt unter 100°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich l, leicht in Aether. Reagirt neutral. — $(C_{16}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{16}H_{19}N.HBr$. icht löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{19}N.HJ$. Tafeln.

yldiäthylamidodiphenyljodür $C_{17}H_{22}NJ = C_6H_5.C_6H_4.N(C_2H_5)_2.CH_3J$. *Bil-* us Diäthylamidodiphenyl und Jodmethyl (HOFMANN). — Wird nur durch zerlegt. Die freie Base reagirt stark alkalisch. — $(C_{17}H_{22}N.Cl)_2.PtCl_4$. Schwer

ylamidodiphenyl $C_{13}H_{11}NO = C_{12}H_9.NH(CHO)$. *Darstellung.* Aus p-Amidond Ameisensäureäthylester bei 100° (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1967). — Mikroskopische us wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Aether, schwerer l, fast unlöslich in Wasser.

ylamidodiphenyl $C_{14}H_{13}NO = C_{12}H_9.NH(C_2H_3O)$. Lange, glänzende Nadeln. : 167°. Leicht löslich in Alkohol (OSTEN).

ylphenylenglycin $C_{14}H_{13}NO_2 = C_{12}H_9.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch von (2 Mol.) p-Amidodiphenyl mit (1 Mol) Chloressigsäure und Aether und s gebildeten Salzes mit Wasser (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1966). — Blättchen (aus asser). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heifsem Wasser.

ylester $C_{16}H_{17}NO_2 = C_{12}H_9.NH.C_2H_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressig- und p-Amidodiphenyl (ZIMMERMANN). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). : 95°.

enylurethan $C_{15}H_{15}NO_2 = C_{12}H_9.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Amido- und Chlorameisenester (ZIMMERMANN). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Schmelzp.: 110°.

enylisocyanat $C_{13}H_9NO = C_{12}H_9.N.CO$. *Darstellung.* Durch Destillation von ethan mit P_2O_5 (ZIMMERMANN). — Kleine Nadeln (aus Aether). Sehr leicht Aether.

henylthioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = CS(NH.C_{12}H_9)_2$. *Darstellung.* Durch Er- p-Amidodiphenyl mit CS_2 und absolutem Alkohol (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1963). — Schmelzp.: 228°. Unlöslich in Lösungsmitteln.

enylsenföl $C_{13}H_9NS = C_{12}H_9.N.CS$. *Darstellung.* Durch Destillation von

Didiphenylthioharnstoff mit P_2O_5 (ZIMMERMANN). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 58°. Riecht nach Senföl. Sehr leicht löslich in Aether.

Benzoylamidodiphenyl $C_{19}H_{15}NO = C_{12}H_9.NH(C_7H_5O)$. Schmelzp.: 226° (LÜDDENS, *B.* 8, 872); 230° (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1968). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem, etwas leichter in heifsem. Eisessig.

Chlor-o-Amidodiphenyl $C_{12}H_8Cl.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure (LÜDDENS). — Lange Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 48°. Wenig löslich in Wasser; zerfliefst in Alkohol und Aether.

Nitroamidodiphenyle $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.NH_2$. 1. p-Nitro-p-Amidodiphenyl. *Bildung.* Beim Behandeln von p-p-Dinitrodiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte (FITTIG, *A.* 124, 278). — Sehr kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198° (SCHULTZ, *A.* 174, 222). Fast unlöslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Verbindet sich nur schwer mit Säuren. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig) p-Nitrobenzoësäure. Beim Austausch von NH_2 gegen Brom entsteht p-Brom-p-Nitrodiphenyl. — $C_{12}H_{10}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (F.).

2. Isonitroamidodiphenyl ($NH_2 : NO_2 = 4 : 2'$). *Bildung.* Beim Behandeln von Isodinitrodiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte (SCHULTZ, *A.* 174, 225). — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde ein Gemenge von 1 Thl. Isodinitrodiphenyl, 5 Thln. Alkohol und 5 Thln. Schwefelammonium (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 350). — Kurze, monokline, rothe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Kann (durch Behandeln mit HNO_2 und HBr) in Isobromnitrodiphenyl umgewandelt werden. Giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze (Unterschied von p-Nitroamidodiphenyl). — $C_{12}H_{10}N_2O_2.HCl$. Lange Nadeln.

Benzoylnitro-p-Amidodiphenyl $C_{19}H_{14}N_2O_3 = C_{12}H_8(NO_2).NHC_7H_5O$. *Darstellung.* Man versetzt eine auf 70° erwärmte Lösung von 1 Thl. Benzoyl-p-Amidodiphenyl $C_{12}H_9.NH(C_7H_5O)$ in 40 Thln. Eisessig mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig und rauchender Salpetersäure (LÜDDENS, *B.* 8, 873). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 142—143°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in kochendem. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Eisessig eine Amidinbase $C_6H_5.C.N_2H.C_{12}H_8$, die aus Alkohol in dünnen Blättchen krystallisirt und bei 197—198° schmilzt.

Benzoyldinitro-p-Amidodiphenyl $C_{19}H_{13}N_3O_5 = C_{12}H_7(NO_2)_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzoyl-p-Amidodiphenyl mit überschüssiger Salpetersäure (LÜDDENS). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 206°.

Diamidodiphenyle $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_4(NH_2).C_6H_4.NH_2$. 1. p-Diamidodiphenyl (Benzidin) ($NH_2 : NH_2 = 4 : 4'$). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol. $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ (ZININ, *J. pr.* 36, 93; HOFMANN, *J.* 1863, 424). Beim Erhitzen von Azobenzol mit 4 Thln. conc. Salzsäure auf 115° (ZININ, *A.* 137, 376; oder beim blofsen Aufkochen mit HBr oder HJ (WERIGO, *A.* 165, 202). Beim Erhitzen von Azoxybenzol mit HJ (SENDZIUK, *Z.* 1870, 267). Beim Behandeln von Azobenzol oder Azoxybenzol mit Alkohol und schwefliger Säure entsteht sofort schwefelsaures Benzidin (ZININ, *A.* 85, 328). — *Darstellung.* Man behandelt p-Dinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure. — Man versetzt die Lösung von 70 g Azobenzol in heifsem Alkohol allmählich mit einer Lösung von 35 g Zinn in conc. Salzsäure, destillirt den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit verd. Schwefelsäure. Hierdurch wird Benzidinsulfat gefällt, während das isomere δ-Diamidodiphenyl in Lösung geht. Das Benzidinsulfat wird mit NH_3 zerlegt und das freie Benzidin aus Wasser umkrystallisirt (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 330).

Grofse glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 122° (WALD, *B.* 10, 138). Siedet weit oberhalb 360° unter theilweiser Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Giebt beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure viel Chinon. Versetzt man eine Lösung von Benzidin in CS_2 mit ganz verdünntem Bromwasser, so färbt sich das Bromwasser intensiv blau, dann intensiv grün, und durch mehr Bromwasser wird dann die wässrige Schicht farblos, während der Schwefelkohlenstoff sich tief dunkelroth färbt. (Empfindliche Reaktion.) Lässt man Brom auf eine Lösung von Benzidin in viel Salzsäure oder HBr einwirken, so entsteht Tetrabrombenzidin (CLAUS, RISLER, *B.* 14, 82). Chlor- und Jodwasser wirken wie Bromwasser; mit Chlorwasser erhält man schliefslich ein rothes Pulver $C_{12}H_7Cl_3N_2O$, das sich nicht in Wasser, aber in Aether, heifsem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol löst und beim Erhitzen verpufft (CLAUS, RISLER). Geht beim Erhitzen mit salpetriger Säure in Azobenzol über (NOBLE, *A.* 98, 255). Beim Behandeln des salpetersauren Salzes mit salpetriger Säure entsteht ein Diazoderivat. — Zweisäurige Base. Verbindet sich direkt mit Cyan, mit Aldehyden u. s. w.

Salze: ZININ. — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl$. Dünne, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser

ter in Alkohol. Zerfällt durch viel Wasser in HCl und das basische Salz das in langen Nadeln krystallisirt und sich schwer in Wasser, aber leicht in verıre löst (SCHMIDT, SCHULTZ). — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, ich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser. $[_2SO_4$. Glänzende kleine Schuppen, fast unlöslich in siedendem Wasser und Alılat $C_{12}H_{12}N_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. $C_{12}H_{12}N_2(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine kalt gesättigte Lösung von Benzidin und längeren Stehen der Lösung (WITTENSTEIN, *B.* morphes rothes Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, er in Ligroïn. Zerfällt beim Behandeln mit Säuren in Benzidin und Oxalsäure.

›rbenzidin $C_{12}H_{10}Cl_2N_2 = Cl.C_6H_3(NH_2).C_6H_3Cl(NH_2)$. *Bildung.* Beim n Dichlorhydrazobenzol (erhalten durch Reduktion von m-$C_6H_4Cl.NO_2$) mit UBENHEIMER, *B.* 8, 1625). — Kleine, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: :h leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. — $C_{12}H_{10}Cl_2N_2.2HCl$. en; ziemlich löslich in Wasser. — $C_{12}H_{10}Cl_2N_2.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag, sehr in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen.

mbenzidin $C_{12}H_{10}Br_2N_2 = Br.C_6H_3(NH_2).C_6H_3Br(NH_2)$. *Bildung.* Beim ›ibromhydrazobenzol (dargestellt aus m-$C_6H_4Br.NO_2$) mit Salzsäure (GABRIEL, — Rhombische Kryställchen. Schmelzp.: 151,5—152°. Mäfsig löslich in ol, leicht in heifsem und in Aether, Benzol, schwer in CS_2. — $C_{12}H_{10}Br_2N_2$. pen. — $C_{12}H_{10}Br_2N_2.2HCl.PtCl_4$.

eres Dibrombenzidin $C_{12}H_{10}Br_2N_2$ wird bei der Reduktion von Dibrom- ·l mit Zinn und Salzsäure erhalten (FITTIG, *A.* 132, 207). — Kleine Krys- lzp.: 89°. Schwache Base. — $C_{12}H_{10}Br_2N_2.2HCl$. Kleine Prismen. Scheidet, Berührung, freies Dibrombenzidin ab.

›mbenzidin $C_{12}H_8Br_4N_2$. *Bildung.* Man trägt Brom in eine Lösung enzidin in 25 Thle. Bromwasserstoffsäure ein (CLAUS, RISLER, *B.* 14, 86). — feinen glänzenden Nädelchen. Schmelzp.: 284—286°. Unlöslich in Wasser löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol.

›enzidin $C_{12}H_{10}N_4O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).C_6H_3(NO_2)(NH_2)$.? *Bildung.* Durch)initroacetbenzidin mit conc. Kalilauge (STRAKOSCH, *B.* 5, 237). — Hellrothe e Krystalle. Schmilzt nicht bei 300°. Löslich in siedendem Alkohol und t beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wieder in Benzidin über. — :l. Dunkelgelbe Blättchen. Verliert beim Erwärmen oder beim Behandeln mit ılzsäure.

›enzidin $C_{16}H_{20}N_2 = C_{12}H_8(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Das Jodür dieser Base Erhitzen von Benzidin mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° (P. HOFMANN, — Die freie Base ähnelt dem Benzidin. Sie schmilzt bei 65°. 2HCl.PtCl$_4$. Krystallinisch; schwer löslich.

ylbenzidin $C_{20}H_{28}N_2 = C_{12}H_8[N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Durch Behandeln ›nzidin mit Jodäthyl (P. HOFMANN). — Aehnelt dem Benzidin. Schmelzp.: et sich nur sehr langsam mit Jodäthyl, sehr leicht mit Jodmethyl. 2HCl.PtCl$_4$.

·ltetrāthylbenzidinjodid $C_{22}H_{34}N_2J_2 = C_{12}H_8N_2(CH_3)_2(C_2H_5)_4J_2$. *Bildung.* benzidin und Jodmethyl (HOFMANN). — Lange Nadeln (aus Wasser). Sehr in absolutem Alkohol, leicht in siedendem Wasser. Wird von NH_3 nicht Iit Silberoxyd entsteht die stark alkalische, freie Base. — $C_{22}H_{34}N_2Cl_2.PtCl_4$. in Wasser; krystallisirt aus kochender, concentrirter Salzsäure in Nadeln.

›henylbenzidin $C_{18}H_{14}N_4O_4 = NH_2.C_{12}H_8.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* von Benzidin mit (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol und Alkohol (WILLGERODT, *B.* 9, 981). ·äunliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°. Leicht löslich in heifsem ·bindet sich nicht mit Säuren.

›phenylbenzidin $C_{24}H_{16}N_6O_8 = C_{12}H_8[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *Bildung.* Aus :hlor-m-Dinitrobenzol und Alkohol bei 100—150° (WILLGERODT). — Gelbes ıilzt oberhalb 330°. Schwer löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. mit violetter Farbe in Vitriolöl.

idin $C_{14}H_{14}N_2O = NH_2.C_{12}H_8.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Entsteht, neben ., bei längerem Kochen von 50 g Benzidin mit 500 cm Eisessig (SCHMIDT, 207, 332). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 199°. in Alkohol, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Säuren zu sehr schwer rphen oder gelatinösen Verbindungen.

nzidin $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{12}H_8(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Siehe Acetbenzidin *B.* 5, 236). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Schmelzp.: r, SCHULTZ). Sublimirt *nicht unzersetzt.* Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dinitrodiacetbenzidin $C_{16}H_{14}N_4O_6 = C_{12}H_6(NO_2)_2.(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Auflösen von Diacetbenzidin in kalter, rauchender Salpetersäure (STRAKOSCH). — gelbes Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich löslich in heifsem Alkol Aether.

Oxalylbenzidin $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_{12}H_8.N_2H_2(C_2O_2)$. *Bildung.* Durch Erhitz oxalsaurem Benzidin auf 200—210° (BORODIN, *J.* 1860, 356). — Pulver. Unlös Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren. Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalila Oxalsäure und Benzidin.

Benzidin und **Harnstoff** verbinden sich bei 100—120°, unter Entwickelu NH_3, zu einem Körper $C_{14}H_{14}N_4O_2 = C_{12}H_{12}N_2 + 2CH_4N_2O - 2NH_3$ (SCHIFF, 833). — Derselbe ist krystallinisch und unlöslich.

Sulfocarbobenzidin $C_{13}H_{10}N_2S = C_{12}H_8.N_2H_2(CS)$. *Bildung.* Beim Koch Benzidin mit CS_2 und Alkohol (BORODIN). — Krystallpulver, unlöslich in den g lichen Lösungsmitteln, unzersetzt löslich in Vitriolöl. Giebt mit HCl oder P_2C Senföl. — STRAKOSCH (*B.* 5, 240) erhielt, neben Sulfocarbobenzidin, einen isomer heifsem Alkohol löslichen, mikrokrystallinischen Körper.

Benzidinallylsenföl $C_{20}H_{22}N_4S_2 = C_{12}H_8(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$ krystallisirt aus l Alkohol in langen Nadeln (SCHIFF, *B.* 11, 833).

Phtalsäureanhydrid und **Benzidin** verbinden sich bei 110—120°, unter W austritt, zu einer krystallisirten Verbindung (SCHIFF).

Benzidin und Aldehyde (SCHIFF, *B.* 11, 832). **Diäthylidenbenzidin** C_{16} $= C_{12}H_8(N.C_2H_4)_2$. *Bildung.* Aus Acetaldehyd und Benzidin. — Schwer lö Krystallmehl. — $(C_{16}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Oenanthylidenbenzidin $C_{12}H_8(N.C_7H_{14})_2$ (?). Schmelzp.: 113—115°. Sehr lös Benzol und Aether.

Furfurobenzidin $C_{22}H_{16}N_2O_2 = C_{12}H_8(N.C_5H_4O)_2$. *Darstellung.* Man lässt die von 1 Thl. Furfurol und 1 Thl. Benzidin in 50 Thln. Alkohol 12 Stunden lang stehen (S *A.* 201, 361). — Kleine hellgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in l Alkohol, leichter in kochendem, reichlich in Benzol. Verbindet sich mit Säuren z unbeständigen Salzen, deren Lösung karmoisinroth ist. — $C_{12}H_{12}N_2.2C_5H_4O_2.2H$ Kupferglänzende Blättchen. — $C_{22}H_{16}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ (?). Gelbes Krystallpulver etwas in Alkohol.

Mit **Glyoxal** verbindet sich Benzidin ohne Wasseraustritt. Die Verbin $C_{12}H_{12}N_2.C_2H_2O_2$ bildet ein in gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig lösliches, gel Krystallmehl. Sie löst sich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe (SCHIFF, *B.* 11,

Benzylidenbenzidin $C_{12}H_8(N.C_7H_6)_2$ (?). *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Be (SCHIFF). — Grofse silberglänzende Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 231—232°.

2. Diphenylin, β-Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2(NH_2 : NH_2 = 2:4$[1]). Beim handeln von Isodinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure (SCHULTZ, *B.* 9, 548). steht, neben Benzidin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Azo mit Zinn und Salzsäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 330, 354). — *Darst* Siehe Benzidin (S. 1232). Das Filtrat vom Benzidinsulfat fällt man mit Natron und schütt Aether. Man destillirt den Aether ab und fraktionnirt den Rückstand, wobei zunächst übergeht. — Man behandelt Isoamidonitrodiphenyl mit Zinnchlorür. — Lange Nadeln. Schm 45°; destillirt unzersetzt bei 363°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und A Giebt beim Behandeln mit Aethylnitrit Diphenyl und beim Behandeln mit wä salpetriger Säure δ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ (Schmelzp.: 161°). Wird von Oxydations leicht angegriffen. — $C_{12}H_{12}N_2.HCl$. Blättchen; — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl$ (?). Aeufserst leicht lös Wasser; giebt mit $PtCl_4$, selbst nach Zusatz von Alkohol und Aether, keinen Niederschl $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$ Prismen; in Wasser überaus leicht löslich (Unterschied von Benzidin). beim vorsichtigen Versetzen mit Alkali einen Niederschlag von basischem Salz (C_{12}H H_2SO_4, der sich in Wasser ziemlich leicht und sehr leicht in Säuren löst.

Diacetylderivat $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{12}H_{10}.N_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Behande Diphenylin mit Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, SCHULTZ). — Krystalle. Schmelzp.

Diphenylimid (Carbazol) $C_{12}H_9N = \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>NH$. *Vorkommen.* Findet den bei 320—360° übergehenden Antheilen des Rohanthracens (GRAEBE, GLAS 163, 343). — *Bildung.* Beim Durchleiten der Dämpfe von Diphenylamin oder durch ein glühendes Rohr. $NH(C_6H_5)_2 = C_{12}H_9N + H_2$. — $2C_6H_5.NH_2 = C_{12}$H $NH_3 + H_2$ (GRAEBE, *A.* 167, 125). Bei der Synthese des Carbazols aus Diphen wird nur wenig Wasserstoff frei, da derselbe sekundär auf Diphenylamin einwirk Benzol, NH_3 und Anilin erzeugt (GRAEBE, *A.* 174, 180). — *Darstellung.* Man Rohanthracen mit schwefelsäurehaltigem Wasser und zieht es dann kalt mit Essigäth

al Carbazol in Lösung geht. Man verdunstet den Essigäther, wäscht den Rückstand mit CS_2, ihn in Toluol und fügt Pikrinsäure hinzu. Das ausgeschiedene pikrinsaure Carbazol zerlegt t mit NH_3 und krystallisirt das freie Carbazol aus Toluol oder Alkohol um (ZEIDLER, *A.* , 297). — Man destillirt Rohanthracen über Aetzkali, wobei Carbazolkalium zurück bleibt, schon beim Waschen mit Wasser freies Carbazol hinterlässt (GRAEBE, *A.* 202, 21). — Glänzende Blättchen und Tafeln. Schmelzp.: 238°; Siedep.: 338° (cor. 351,5°) (G., Dampfdichte = 5,86 (ber. = 5,85). Sublimirt leicht. Wenig löslich in kaltem kohol, Benzol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Eisessig, viel leichter in der Hitze. 100 Thle. luter Alkohol lösen bei 14° 0,92 Thle. und bei Siedehitze 3,88 Thle.; 100 Thle. ol lösen bei 16,5° 0,55 Thle. und bei 100° 5,46 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). — r beständig. Destillirt unverändert über glühenden Zinkstaub. Concentrirte Salzsäure alkoholisches Kali sind bei 300° ohne Wirkung. Von Reduktionsmitteln wirkt nur s Gemenge von Jodwasserstoff und Phosphor ein und erzeugt den Kohlenwasserstoff H. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali, aber beim Glühen mit Kalikalk d NH_3 gebildet. Giebt beim Erwärmen mit Vitriolöl eine Disulfonsäure. Beim melzen mit Oxalsäure entsteht ein blauer Körper $C_{18}H_9NO$.

Carbazol löst sich in Vitriolöl mit gelber bis braungelber Farbe. Fügt man der ung eine Spur Salpetersäure hinzu, so nimmt sie eine intensiv grüne Färbung an.

Carbazokalium $C_{12}H_8N.K$ entsteht beim Erhitzen von Carbazol mit Aetzkali auf 220—240°. fällt bei stärkerem Erhitzen unter Gasentwickelung. — Pikrinsaures Carbazol $C_{12}H_9N.$ $(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Carbazol und $1^1/_2$ Thl. Pikrinsäure in Toluol BE, GLASER). — Große rothe Säulen. Schmelzp.: 182°. Sublimirt zum Theil unzer-. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol oder absolutem Alkohol, ziemlich reichlich in Wärme. Wird durch viel Alkohol zerlegt. Wird durch Wasser und Alkalien leicht palten.

Trichlorcarbazol $C_{12}H_6Cl_3N$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessig- e Lösung von Carbazol (GRAEBE, *A*, 202, 27). — Lange grünliche Nadeln (aus Benzol). melzp.: 180°. Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Alkohol Aether. Löst sich in Vitriolöl mit hellgrüner Farbe, die auf Zutatz von etwas etersäure smaragdgrün wird. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. — t ein in rothen Nadeln (aus Benzol) krystallisirendes, sehr unbeständiges Pikrat, bei 100° schmilzt.

Hexachlorcarbazol $C_{12}H_3Cl_6N$. *Darstellung.* Bei anhaltendem Durchleiten von Chlor h eine eisessigsaure Lösung von Carbazol (GRAEBE). — Lange gelbe Nadeln (aus Benzol). milzt bei 225° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und sig. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Schwer löslich in kaltem iolöl mit gelbgrüner Farbe.

Oktochlorcarbazol $C_{12}HCl_8N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hexachlorcarb- mit $SbCl_5$ (GRAEBE). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 275°. Sublimirt adeln. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und kaltem Benzol, leicht löslich iedendem Benzol. Unlöslich in Vitriolöl. Wird von Salpetersäure und alkoholischer lauge nicht verändert. Geht beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 160° in Perchlorbenzol über.

Nitrosocarbazol $C_{12}H_8N(NO)$. *Darstellung.* Man übergießt 1 Thl. Carbazol mit Thln. Aether und 20 Thln. Essigsäure (spec. Gew. = 1,04) und trägt allmählich 3 Thle. s Kaliumnitrit ein. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand, nach dem chen mit Wasser, aus Alkohol (von 95%) umkrystallisirt (ZEIDLER, *A.* 191, 305). — Zoll- e, goldglänzende, flache Nadeln. Schmelzp.: 82°. Reichlich löslich in Aether, CS_2, Cl_3; sehr leicht in Eisessig, Benzol und Alkohol. Zersetzt sich fast gar nicht beim hen mit Wasser, geht aber beim Kochen mit Alkohol und Säure sofort in Carbazol r. Reduktionsmittel (Zinkstaub, Natriumamalgam u. s. w.) bewirken ebenfalls nur lung von Carbazol.

Tetranitrocarbazol $C_{12}H_5N_5O_8 = C_{12}H_5(NO_2)_4N$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 1 Carbazol in 30 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) ein und erwärmt zuletzt im Wasserbade AEBE). — Feine citronengelbe Krystalle (aus Eisessig). Fast unlöslich in Alkohol, her und Benzol. Verhält sich wie eine Säure. — $K.C_{12}H_4N_5O_8$. Rothbraun. Unlöslich Wasser und Alkohol. Wird von Säuren leicht zersetzt.

Methylcarbazol $C_{13}H_{11}N = C_{12}H_8N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Kalium- bazol mit Jodmethyl auf 170—190° (GRAEBE, BEHAGHEL, *A.* 202, 23). — Blättchen s Alkohol). Schmelzp.: 87°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. bt mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure dieselbe Farbenreaktion wie Carbazol. Pikrat $C_{13}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Reichlich löslich Alkohol.

Aethylcarbazol $C_{14}H_{13}N = C_{12}H_8N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Kaliumcarbazol und

Jodäthyl (GRAEBE, BEHAGHEL). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 67—68 leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. — Pikrat $C_{14}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. F rothe Nadeln. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylcarbazol $C_{14}H_{11}NO = C_{12}H_8N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man erhitzt mit Essigsäureanhydrid auf 250° (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 351). — Feine Nad Wasser). Schmelzp.: 69°. Destillirt nicht unzersetzt oberhalb 360°. Sehr wenig in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in säurehaltigem Vitriolöl ohne Grünfärbung. (Unterschied von Carbazol). — Gi Pikrinsäure eine gelblich-rothe Verbindung.

Hydrocarbazol $C_{12}H_{13}N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Ca $C_{12}H_{15}N.HCl = C_{12}H_{13}N + HCl + H_2$ (GRAEBE, GLASER). — *Darstellung.* Carbazolin in CS_2, sättigt die Lösung mit Salzsäuregas, destillirt den Schwefelkohlenstoff erhitzt den Rückstand einige Stunden lang am Kühler auf 300°. Die Masse wird h Alkohol gelöst, die Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser gefällt und der Niedersc schwachem Alkohol umkrystallisirt. — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 120°; 325—330°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wass bindet sich nicht mit Mineralsäuren. Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsä Phosphor sehr leicht in Carbazolin über. — Pikrat $C_{12}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune l Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird durch Wasser zerlegt.

Carbazolin $C_{12}H_{15}N$. *Darstellung.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang je 6 g mit 2 g rothem Phosphor und 7—8 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 220—24 dann den Röhreninhalt mit Wasser aus und fällt die Lösung mit Natron. Der Ni wird aus Alkohol umkrystallisirt (GRAEBE, GLASER). — Lange, seideglänzende, flach oder Säulen. Schmelzp.: 99°; Siedep.: 296—297° (i. D.). Sehr wenig löslich in sehr leicht in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$ und Aether. Leicht flüchtig mit Wasser Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Zerfällt beim Erhitzen mit J stoffsäure und Phosphor auf 300—360° in NH_3 und einen Kohlenwasserstoff C Schwache Base. Verbindet sich mit Mineralsäuren zu sehr leicht löslichen Salz bindet sich nicht mit Essigsäure oder Pikrinsäure. Das salzsaure Salz zerfällt bei in Wasserstoff, HCl und Hydrocarbazol. — $C_{12}H_{15}N.HCl$. Lässt sich nur durch Ein HCl in eine ätherische Lösung von Carbazolin in Krystallen erhalten. — Aeufserst lei in Wasser, Alkohol und Benzol, wenig in absolutem Aether und CS_2 (GRAEBE, Gl $C_{12}H_{15}N.HBr$. Tafeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — C_{12} Grofse Tafeln.

Aethylcarbazolin $C_{14}H_{19}N = C_{12}H_{14}N(C_2H_5)$. *Bildung.* Das jodwasserst Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Carbazolin mit Jodäthyl und Alkoho (GRAEBE, BEHAGHEL, *A.* 202, 25). — $C_{14}H_{19}N.HJ$. Scheidet sich aus wässriger l ein Oel ab, das sich nach längerem Stehen in grofse dike Tafeln umwandelt. Leicht heifsem Wasser, weniger in kaltem.

Acetylcarbazolin $C_{14}H_{17}NO = C_{12}H_{14}N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Er Carbazolin mit Essigsäureanhydrid auf 100—120° (GRAEBE, BEHAGHEL). — Nadeln (aus Schmelzp.: 98°. Kaum löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aeth

Carbonylcarbazol (Anhydrid der o-Amidophenylbenzoësäure) $C_{13}H_9NO = \{C$

Bildung. Bei raschem Schmelzen von je 5—10 g Carbazol mit der 10—12fach Oxalsäure über freiem Feuer. $C_{12}H_9N + C_2H_2O_4 = C_{13}H_9NO + CO_2 + H_2O$ (12, 1403). Die Schmelze wird mit heifsem Wasser und Benzol ausgezogen Rückstand in heifsem Alkohol gelöst. — Blauviolette, mikroskopische Krystall Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn; ziemlich leicht löslich, mit intensiv bl Farbe, in Alkohol und Eisessig. Löst sich unzersetzt mit blauer Farbe in Löst sich in Kalilauge zur farblosen Flüssigkeit, dabei offenbar in die Säure C übergehend; aus der alkalischen Lösung fällen Säuren wieder blaues Carbon Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali. Brom und Salpetersäure wi stituirend, erzeugen aber offenbar Derivate der o-Amidophenylbenzoësäure. Platindoppelsalz. — $K.C_{13}H_{10}NO_2$. Wird aus der mit alkoholischem Kali versetz holischen Lösung von Carbonylcarbazol durch Wasser als gelblicher, amorpher Niede fällt. Sehr unbeständig. Scheidet leicht freies Carbonylcarbazol ab.

Acetylcarbonylcarbazol $C_{15}H_{11}NO = C_{13}H_8(C_2H_3O)N$. *Darstellung.* handeln von Carbonylcarbazol mit Essigsäureanhydrid. — Grau. Unlöslich.

Tribrom-o-Amidophenylbenzoësäure (?) $C_{13}H_8Br_3NO_2$. *Darstellung.* tragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Carbonylcarbazol. — Blau; unlösl

Dinitro-o-Amidophenylbenzoësäure $C_{13}H_9(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, Tetranitroderivat, beim Erwärmen von Carbonylcarbazol mit Salpetersäure (spec

s dem Gemenge der beiden Nitrokörper wird durch Alkohol oder Eisessig das erivat ausgezogen. — Braungelbe Flocken. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Löst r, aber vollständig, in alkoholischer Kalilauge und wird daraus durch Säuren

nitro-o-Amidophenylbenzoësäure $C_{13}H_7(NO_2)_4O_2$. Hellgelber, amorpher ag.

erivate des Diphenyls.

xydiphenyl $C_{24}H_{18}N_2O = (C_6H_5.C_6H_4.N)_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von enyl mit alkoholischem Kali (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1960). — Kleine, gelbliche, Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich

itroazoxydiphenyl $C_{24}H_{16}N_4O_5 = (NO_2)C_{12}H_8.N_2O.C_{12}H_8(NO_2)$. *Bildung.* indeln von, in warmem Alkohol suspendirtem, p-Dinitrodiphenyl mit Natrium- WALD, *B.* 10, 138). Das Produkt wird mit Alkohol, Aether und Chloroform und aus Anilin umkrystallisirt. — Ziegelrothes Krystallpulver; unlöslich in nlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in kochendem Anilin. Schmelzp.: 255°; mit tiefrother Farbe in Vitriolöl. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salz- mit alkoholischem Schwefelammonium in Benzidin über.

diphenyl $C_{24}H_{18}N_2 = (C_6H_5.C_6H_4.N)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer holischen Lösung von Hydrazodiphenyl mit einer heifsen, alkoholischen Lösung von l (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1962). — Orangerothe Plättchen (aus Benzol). Schmelzp.: Unlöslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aether.

nitroazodiphenyl (?) $C_{24}H_{16}N_4O_4 = (NO_2)C_{12}H_8.N_2.C_{12}H_8(NO_2)$. *Bildung.* indeln von Isodinitrodiphenyl mit Alkohol und Natriumamalgam (WALD, *B.* - Gelbes Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und öst sich in Vitriolöl mit braunrother Farbe.

irazodiphenyl $C_{24}H_{20}N_2 = (C_6H_5.C_6H_4.NH)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen ydiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr auf 100° (ZIMMERMANN, 61). — Kleine atlasglänzende Plättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 247°. lich in Alkohol und Eisessig, leichter in Aether. Verändert sich nicht beim nit Salzsäure auf 280°.

zodiphenylnitrat $C_{12}H_8N_2.N_2.(NO_3)_2$ entsteht beim Behandeln von salpeter- nzidin mit salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 461). — Gelblichweifse Nadeln. lich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Verpufft heftig beim Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff, Salpetersäure und γ-Di- $H_8(OH)_2$. — $C_{12}H_8N_4Cl_2.PtCl_4$ (GRIESS, *J.* 1864, 436). Gelbe Blättchen. Giebt n mit Soda p-Dichlordiphenyl. — Perbromid $C_{12}H_8N_4Br_6$. Orangegelbe Krystalle. Kochen mit Alkohol p-Dibromdiphenyl. — Sulfat $(C_{12}H_8N_4.SO_4)_2.H_2SO_4$. Weifse icht löslich in Wasser; kaum löslich in starkem Alkohol oder Aether. Zerfällt en mit Alkohol in Stickstoff, H_2SO_4 und Diphenyl. Giebt beim Erwärmen Di- ind -tetrasulfonsäure: $C_{12}H_6(OH)_2(SO_3H)_3$ und $C_{12}H_4(OH)_2(SO_3H)_4$.

zodiphenylimid $C_{12}H_8N_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetrazodiphenyl- mit Ammoniak. $C_{12}H_8N_4Br_6 + 8NH_3 = C_{12}H_8N_6 + 6NH_4Br$ (GRIESS, *J.* . — Gelbliche, explosive Blättchen. Löslich in Alkohol und Aether.

zodiphenylamidobenzol $C_{24}H_{20}N_6 = C_{12}H_8.N_4(NH.C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Aus enylnitrat und Anilin (GRIESS). — Lanzettförmige Blättchen. Löslich in Alkohol r.

enyldihydrazin. E. FISCHER (*B.* 9, 891) hat diphenyldihydrazinsulfon- Kalium $C_{12}H_8(N_2H_2.SO_3K)_2 + 2H_2O$ und daraus das salzsaure Salz $C_{12}H_8$ l)$_2$ dargestellt.

onsäuren des Diphenyls.

enylsulfonsäure $C_{12}H_9(SO_3H)$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Diphenyl . Vitriolöl auf dem Wasserbade, bis die obere Schicht verschwunden ist. Dann wird verdünnt und mit Kupferoxyd gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kupfersalz lfonsäure aus, während alle Diphenyldisulfonsäure gelöst bleibt (LATSCHINOW, Ж 5, im Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Oxydiphenyl $C_{12}H_9(OH)$. Das alz zerfällt beim Erhitzen in Diphenyl und disulfonsaures Salz: $2C_{12}H_9.SO_3K = C_{12}H_8(SO_3K)_2$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 260). — Die Salze lösen er in Wasser und in absolutem Alkohol, aber auffallender Weise leichter in on 40%. — $K.C_{12}H_9SO_3 + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln. Leicht löslich in heifsem wer in kaltem, leichter in Alkohol von 40% (L.). — $Ca.\bar{A}_2$. Kann durch Fällung erden. Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, dünnen Blättchen (E., L.). — leine Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser (E., L.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hell-

grüne Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, viel leichter in Alkohol (v 40 %) (L.). — Das Silbersalz krystallisirt in rhombischen Tafeln. Wenig löslich Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_{12}H_9.SO_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 388). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 73—74°. Löslich in v dünntem Alkohol u. s. w., leicht löslich in Benzol.

Chlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$. Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 115° (GABRIEL, DEUTSCH). Löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

Amid $C_{12}H_9.SO_2.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (GABRIEL, DEUTSCH). — Kugelige Aggregate feiner Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 227—230°. Leicht löslich in Aether und CS_2, fast gar nicht in Wasser und Benzol.

Cyanid $C_{12}H_9.SO_2.CN$(?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jodcyan auf Diphenylmercaptanblei $Pb(C_{12}H_9S)_2$ (GABRIEL, DEUTSCH). — Krystalle. Schmelzp.: 84°.

p-Diphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(SO_3H)_2$ = p-$SO_3H.C_6H_4.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Diphenyl in überschüssiger, heißer Schwefelsäure (FITTIG, *A.* 1 209). Das Kaliumsalz der Diphenylmonosulfonsäure (s. d.) geht beim Erhitzen in d Salz der Disulfonsäure über (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 260). — Die f Säure erstarrt im Exsiccator zu langen, prismatischen Krystallen. Schmelzp.: 72,5 Zerfließt an der Luft. Die Salze sind sehr beständig. Das Kaliumsalz zersetzt sich bei Rothgluth. Beim Schmelzen mit Kali geht die Säure in γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ über. Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Diphenyldisulfonsäure mit Natriumamalgam werden Diphenylmonosulfinsäure und Diphenyl erhalten (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390).

$K_2.C_{12}H_8S_2O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Lange Säulen. In kaltem Wasser schwerer löslich als Kaliumsulfat. Kann daher unmittelbar aus der rohen Säure durch Sättigen mit K_2CO_3 dargestellt werden. Unlöslich in Alkohol. Aus einer viel freie Diphenyldisulfonsäure enthaltenden Lösung erhielt FITTIG große rhomboëdrische Krystalle des Salzes $K_2.C_{12}H_8S_2O_6 + 2H_2O$. — Ca.Ā. Das Kaliumsalz giebt mit $CaCl_2$ in der Kälte keinen Niederschlag. Erhitzt man die Lösungen, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der selbst in siedendem Wasser sehr wenig löslich ist. (Charakteristisch) (FITTIG). — Ba.Ā. *Darstellung.* Durch Fällen einer kochenden Lösung des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$. — Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren. — Das krystallinische Bleisalz ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren.

Chlorid $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Bräunung bei 203° Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in CS_2 (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390).

Amid $C_{12}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Alkohol und Benzol, besser in CS_2 und Aether (GABRIEL, DEUTSCH).

p-Nitrodiphenyl-p-Sulfonsäure $NO_2.C_{12}H_8.SO_3H$. *Bildung.* Durch Auflösen von p-Nitrodiphenyl in 2 Thln. warmem Vitriolöl oder bequemer durch Auflösen von Diphenyl-p-Sulfochlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$ in rauchender Salpetersäure (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 1 1408). — $Na.C_{12}H_8NSO_5$. Kleine Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ Feine Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blaue, rhomboëderartige Krystalle.

Aethylester $C_2H_5.C_{12}H_8NSO_5$. Schmelzp.: 168—169°.

Chlorid $C_{12}H_8NSO_4.Cl$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 178°.

Amid $C_{12}H_8NSO_4.NH_2$. Schmelzp: 228°.

Nitrodiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_7(NO_2)(SO_3H)_2$. Das **Chlorid** $C_{12}H_7(NO_2)(SO_2Cl)_2$ entsteht beim Auflösen von (1 Thl.) Diphenyldisulfochlorid $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$ in (10 Thln.) rauchender Salpetersäure, Hinzufügen von 10 Thln. Vitriolöl und Erwärmen auf höchstens 60° (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1411).

Das **Chlorid** krystallisirt aus Eisessig und schmilzt bei 130—131°.

Dinitrodiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_6(NO_2)_2(SO_3H)_2$. Das **Chlorid** $C_{12}H_6(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$ entsteht beim Digeriren von 1 Thle. Diphenyldisulfochlorid mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Vitriolöl bei 90—95° (GABRIEL, DAMBERGIS).

Das **Chlorid** krystallisirt aus Eisessig und schmilzt bei 166°.

Benzidinsulfonsäure $C_{12}H_{12}N_2SO_3$ = $NH_2.C_6H_4.C_6H_3(NH_2)(SO_3H)$ = $C_6H_4.NH$ $NH.C_6H_4(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Uebersättigen einer ammoniakalischen Lösung von Azobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_3$ mit H_2S, Concentriren der Lösung und Fällen mit Salzsäure (GRIESS, *A.* 154, 213). — Fahlgelbe Nadeln oder schmale Blättchen (aus heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, etwas leichter in heißem Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit freien Alkalien in Benzidin und Schwefelsäure. — $Ba(C_{12}H_{11}N_2SO_3)_2$. Hellgelbe, glänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Weil die Azobenzolsulfonsäure, aus welcher diese Benzidinsulfonsäure entsteht, ei p-Derivat ist, diese aber meist keiner molekularen Umwandlung unterliegen, so ist di

de Säure wohl als Hydrazobenzolsulfonsäure anzusprechen (G. SCHULTZ, *A.*
l.

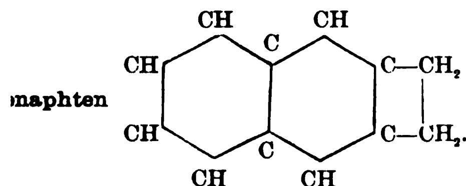
zidindisulfonsäure $C_{12}H_{12}N_2S_2O_6 = (NH_2)_2.C_{12}H_6(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei Erhitzen von 1 Thl. Benzidin mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 170°, ner kleinen Menge einer isomeren (?) Säure (GRIESS, *B.* 14, 300). — Sehr kleine ı. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Die wässrige Lösung wird durch Bromwasser grün gefärbt. Salpetrige Säure Tetrazodiphenyldisulfonsäure. — $Ba.C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 + 5H_2O$. Dünne, glänzende Blättird das auf 150° erhitzte Salz mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser so verwandelt es sich in kurze, dicke Nadeln, die nur $2H_2O$ enthalten. — Wahrı ist die Seite 982 beschriebene Hydrazobenzoldisulfonsäure, wegen ihres Vergegen salpetrige Säure, als Benzidindisulfonsäure anzusprechen.

henylsulfon $C_{12}H_8.SO_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Diphenylsulfid ; (dargestellt aus Diphenylsulfonsäure $C_{12}H_9[SO_3H]$) mit $KMnO_4$, in eisessigsaurer GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 387). — Blättchen. Schmelzp.: 214—216°. Leicht ı Alkohol, CS_2 und Benzol, schwer in Aether.

ielbe Körper scheint beim Behandeln eines Gemenges von Diphenylsulfochlorid henyl mit Chloraluminium zu entstehen.

ulfondiphenylstickoxyd $C_{36}H_{27}NS_3O_7 = (C_{12}H_9SO_2)_3NO$. *Bildung.* Entben Diphenylmonosulfonsäure, beim Kochen von Diphenylsulfinsäure mit verd. äure (GABRIEL, DEUTSCH). — Glänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: hwer löslich in Aether, CS_2 und Benzol.

henylsulfinsäure $C_{12}H_9.SO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen von Diphenylsulfochlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, DEUTSCH). allpulver.

naphten 

Vorkommen. Im Steinkohlen-

RTHELOT, *Z.* 1867, 714). — *Bildung.* Aus Aethylnaphtalin: 1) beim Durchselben durch ein hellrothglühendes Porzellanrohr. $C_{10}H_7.C_2H_5 = C_{10}H_6.C_2H_4 +$ urch Behandeln von Aethylnaphtalin bei 180° mit (2 At.) Brom und Zerlegen deten Bromverbindung $C_{10}H_7.C_2H_4Br$ (?) mit alkoholischem Kali (BERTHELOT, *A.* 166, 135). Beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Aethylen n weifsglühendes Rohr (BERTHELOT, *J.* 1866, 544) und ebenso aus Naphtalin ıylen (BERTHELOT, *Z.* 1867, 714). — *Darstellung.* Man fraktionnirt die flüssigen lukte von der Darstellung des Anthracens und sammelt das bei 265—275° Uebergehende gef. Nach einigem Stehen scheidet sich das Acenaphten ab; man wäscht es mit Alkohol und rtes aus Alkohol um (BEHR, DORP, *A.* 172, 264). — Zollange Nadeln (aus Alkohol). .: 95°. Siedep.: 277,5° (i. D.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wird von Jod, schon bei 100°, in eine braune, klebrige, polymere Verbindung delt. Beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd entsteht Acetnaphtalin $C_{12}H_8$. msäuregemisch wird Naphtalsäure $C_{12}H_8O_4$ gebildet. Beim Erhitzen mit Jodffsäure auf 100° entsteht ein gegen 270° siedender Kohlenwasserstoff ($C_{12}H_{12}$?), bei 280° Spaltung in Naphtalinhydrür $C_{10}H_{10}$ und Aethan eintritt (BERTHELOT). ıd Salpetersäure wirken substituirend. Mit Schwefelsäure wird eine Sulfonalten, deren Salze äufserst löslich sind.

umacenaphten $C_{12}H_9K$. *Bildung:* Beim Erwärmen von Acenaphten mit Kalium OT). — Pikrat $C_{12}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Prismen. Schmelzp.: 161—162° ORP). Schwer löslich in Alkohol. Sehr beständig.

macenaphten $C_{12}H_9Br = C_{10}H_5Br(C_2H_4)$. *Bildung.* Durch Eintragen von eine ätherische Lösung von Acenaphten (BLUMENTHAL, *B.* 7, 1095). — us Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Giebt bei der Oxydation Bromnaphtalsäure)$_4$.

omacenaphtenbromid $C_{12}H_8Br_2.Br_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom ösung von Acenaphten in CS_2 (BLUMENTHAL). — Krystalle.

romacenaphten $C_{12}H_8Br_2 = C_{10}H_6.C_2H_2Br_2$ s. Acenaphtylen $C_{12}H_8$.

troacenaphten $C_{12}H_8(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acenaphten

mit rauchender Salpetersäure (BERTHELOT). — Feine gelbe Nadeln. Fast unlö Alkohol.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{12}$.

1. **Diphenylmethan** (Benzylbenzol) $(C_6H_5)_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Koch Benzylchlorid mit Benzol und Zinkstaub. $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH_2$ (ZINCKE, *A.* 159, 374). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Chlorofo Chloraluminium (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 253) oder von Benzol und Methyl Vitriolöl. $2C_6H_6 + CH_2(OCH_3)_2 = (C_6H_5)_2CH_2 + 2CH_3(OH)$ (BAEYER, *B.* 6, 221. Vermischen eines Gemenges von Benzylalkohol und Benzol mit Schwefelsäure. $CH_2(OH) + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH_2 + H_2O$ (MEYER, WURSTER, *B.* 6, 963). Bei (duktion von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Zink und Schwefelsäure (ZINCKE, Th *B.* 10, 1473), mit Zinkstaub (STAEDEL, *A.* 194, 307), mit Jodwasserstoff und Phosphor (G *B.* 7, 1624). Beim Glühen von Diphenylessigsäure $(C_6H_5)_2CH.CO_2H$ mit Nat (JENA, *A.* 155, 86). — *Darstellung.* Man vermischt 100 Thle. Benzylchlorid mit 5(Benzol und giebt allmählich 30—40 Thle. Chloraluminium hinzu (FRIEDEL, BALSOHN, 337). — Aus langen prismatischen Nadeln bestehende Krystallmasse. Schmelzp.: ; Siedep.: 261—262° (ZINCKE). Riecht angenehm nach Orangen. Leicht löslich in . Aether, $CHCl_3$. Giebt beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Dipheny $C_{13}H_{10}$ (GRAEBE). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt. bei anhaltendem Chloriren mit Chlorjod, zuletzt bei 350°, in CCl_4 und Perchl C_6Cl_6 (RUOFF, *B.* 9, 1485).

Diphenylchlormethan $(C_6H_5)_2.CHCl$ s. Diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$.

Diphenyldichlormethan $(C_6H_5)_2.CCl_2$ s. Benzophenon.

Diphenylbrommethan $C_{13}H_{11}Br = (C_6H_5)_2.CHBr$. *Darstellung.* Durch von Diphenylmethan mit (1 Mol.) Brom auf 150° (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, Krystalle. Schmelzp.: 45°. Siedet nicht unzersetzt. Aeußerst leicht löslich i Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ u hydroläther $(C_{13}H_{11})_2O$. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung v hydroläthyläther $C_{13}H_{11}.OC_2H_5$. Dieser Körper entsteht auch bei der heftigen zwischen Diphenylbrommethan und alkoholischer Kalilauge. Mit Kaliumacetat Benzhydrol, Essigsäure u. s. w. Alkoholisches Ammoniak erzeugt, in der Kälte benzhydroläther, während mit conc. wässrigem Ammoniak Benzydrylamin benzhydrylamin gebildet werden (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 587).

Diphenyldibrommethan $C_{13}H_{10}Br_2 = (C_6H_5)_2.CBr_2$. *Bildung.* Durch E von (2 Mol.) Brom in, auf 140—150° erhitztes, Diphenylmethan (FRIEDEL, BA Nicht destillirbar. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in HBr und Ben: Zersetzt sich bei längerem Kochen in HBr und Tetraphenyläthylen $C_2(C_6H_5$ beim Behandeln mit Wasser und Natrium Tetraphenyläthan $C_2H_2(C_6H_5)_4$.

Dinitrodiphenylmethan $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. 1. *α*-Dinitrodiphenylmethan Eintragen von 1 Thl. Diphenylmethan in 5—6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 6—8° (DOER, *B.* 5, 795). Daneben entstehen etwas *β*-Dinitrodiphenylmethan u phenon (STAEDEL, *A.* 194, 363). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 1 löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht löslich in heißem Benzol und Wird von CrO_3 und Essigsäure zu *α*-Dinitrobenzophenon oxydirt.

2. *β*-Dinitrodiphenylmethan. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bein von Diphenylmethan (STAEDEL). — Gelbliche, monokline Prismen (aus Benzol). S 118°. Giebt bei der Oxydation *β*-Dinitrobenzophenon.

Nach DOER (*B.* 5, 795) entsteht beim Nitriren von Diphenylmethan, nel nitrodiphenylmethan, ein bei 172° schmelzendes Isodinitrodiphenylmethan sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösen soll. STAEDEL hat diesen K seinen Versuchen, nicht beobachtet.

Tetranitrodiphenylmethan $C_{13}H_8(NO_2)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln phenylmethan mit Salpeterschwefelsäure (DOER). — Hellgelbe Prismen (aus Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, etwas leichter i Schmelzp.: 172°.

***α*-Diamidodiphenylmethan** $C_{13}H_{14}N_2 = C_{13}H_{10}(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der von *α*-Dinitrodiphenylmethan (DOER). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelz Das in kleinen Blättchen krystallisirende salzsaure Salz ist in Wasser und sehr leicht löslich. — Das Sulfat bildet Blättchen und löst sich sehr schwer i

Das Reduktionsprodukt des Isodinitrodiphenyls ist äußerst leicht (DOER).

Tetramethyldiamidodiphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2 = CH_2.(C_6H_4N[CH_3]_2)_2$.

irkung von Jodmethylen CH_2J_2, Chloroform oder CCl_4 auf Dimethyl-
ART, *B.* 12, 680). Durch Erwärmen von Trichlormethylsulfochlorid mit
auf 100°. $CCl_3.SO_2Cl + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = CCl_2.(C_6H_4.N[CH_3]_2)_2 + SO_2 +$
steht ein Ketonchlorid, das durch die freiwerdende schweflige Säure zum
ase $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ übergeführt wird (MICHLER, MORO, *B.* 12, 1170).
en Naphtyldimethylamidophenylsulfon, bei der Einwirkung von α-Naph-
d auf Dimethylanilin (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1789). Beim Erhitzen
$CH_2(OCH_3)_2$ mit Dimethylanilin und Chlorzink auf 120° (O. FISCHER, *A.*
Vird als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Malachitgrün gewonnen
12, 810). Bei der Einwirkung von Phtalsäurechlorid und $ZnCl_2$ auf Di-
wahrscheinlich infolge eines Gehaltes des Phtalsäurechlorides an PCl_5 (O.
206, 106). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91°.
rsetzt; nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt bei der Oxydation Chinon
anhaltendem Chloriren entsteht Perchlorbenzol. Beim Kochen der alkoho-
mit Chloranil tritt Blaufärbung ein. — $C_{17}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_{17}H_{22}N_2.2HJ$.
ı schwer löslich in kaltem Wasser (DOEBNER).

hyldiamidodiphenylmethanjodid $C_{19}H_{28}N_2J_2 = CH_2.[C_6H_4N(CH_3)_3]_2J_2$.
eht beim Zusammenbringen von Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit
ICHLER, MORO). — $C_{19}H_{28}N_2.Cl_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

lmethandisulfonsäure $C_{13}H_{10}(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von
ın mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure im Wasserbade (DOER, *B.*
eine zerfließliche Blättchen. Schmelzp.: 59°. Löslich in Alkohol.
$_2O_6 + H_2O$. Kleine Prismen (aus wässrigem Alkohol). — Ba.Ā. Sehr kleine
cht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Cu.Ā. Kleine grünschimmernde
wässrigem Alkohol).

rylamin $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2.CH.NH_2$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure
ase entsteht, neben freiem Dibenzhydrylamin und etwas Benzhydrol, bei
tehen von Diphenylbrommethan mit einem Ueberschuss an conc. wässrigem
ALSOHN, FRIEDEL, *Bl.* 33, 587). — Die ausgeschiedene feste Masse wird in
kohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Dibenzhydrylamin, während das
benzhydrylamins gelöst bleibt, welches man durch Ammoniak zerlegt. —
, hexagonale Tafeln. Siedep.: 295°. Die Salze sind wenig löslich in kaltem
ch leicht in kochendem und krystallisiren meist in feinen Nadeln.
$HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

ydrylamin $C_{26}H_{23}N = [(C_6H_5)_2.CH]_2.NH$. *Bildung* und *Darstellung* siehe
ı.
leln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Löslich in Benzol; sehr wenig löslich
ohol, sehr leicht in heißem. Indifferent; unlöslich in verd. Mineralsäuren.
l Chloracetyl wirken bei 100° nicht ein. — Liefert ein in Benzol sehr wenig
at, das (aus Benzol) in kleinen, goldglänzenden Blättchen krystallisirt.

lmethanimid $(C_6H_5)_2.C.NH$. Die Alkylderivate dieses Körpers sind beim
abgehandelt.

ltolyl $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$. a. o-Phenyltolyl (?) wurde von BARBIER (*B.* 7,
behandeln eines Gemenges von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol mit
stellt. — Siedep.: 258—260°.
ltolyl. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von p-Brom-
ombenzol mit Natrium. $C_6H_4Br.CH_3 + C_6H_5Br + 2Na + C_6H_5.C_6H_4.CH_3 +$
ELLEY, *J.* 1876, 419). Beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und
ein rothglühendes, eisernes Rohr (CARNELLEY, *Soc.* 37, 706). — Erstarrt
zu großen Krystallen. Siedep.: 263—267°. Spec. Gew. = 1,015 bei 27°.
Oxydation, mit verdünnter Salpetersäure, Diphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2$ und
re Terephtalsäure.

nyltolyl $C_{13}H_{11}Br$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—131° (CAR-
37, 707).

nyltolyl $C_{13}H_{11}(NO_2)$. *Bildung.* Entsteht, wahrscheinlich neben einer
indung, beim Behandeln einer Lösung von Phenyltolyl in (3 Thln.) Essig-
petersäure (spec. Gew. = 1,45). — Krystalle. Schmelzp.: 141°. Sehr wenig
em Alkohol, leicht in heißem (CARNELLEY, *J.* 1876, 419).

henyltolyl $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch Stehenlassen von 3 Thln.
it 1 Thl. Vitriolöl und 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45). — Farb-
us Alkohol). Schmelzp.: 153—157° (CARNELLEY).

ienyltolyl $C_{13}H_{11}.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrophenyl-

tolyl mit Zinn und Salzsäure. — Krystalle. Schmelzp.: 93—97° (CARNELLEY). — $C_{12}H_{11}.NH_2.HCl$. Sehr schwer löslich. Schmilzt unter Schwärzung bei 280—283°.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{14}$.

1. s-**Diphenyläthan** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$. **Tetramethyldiamidodiphenyläthan** $C_{18}H_{24}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht bei 8tägigem Erwärmen von 188 Thln. Aethylenbromid mit 242 Thln. Dimethylanilin auf dem Wasserbade (SCHOOP, *B.* 13, 2196). — Feine, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°; siedet oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Ligroïn, in heifsem Holzgeist und Alkohol. Liefert beim Erwärmen mit Eisenchlorid Chinon und Aldehyd. Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. — $C_{18}H_{24}N_2.2HJ$. Löslich in Wasser und Alkohol. — Dioxalat $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_2O_4$. Krystalle. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser auf 80° in Oxalsäure und die freie Base. — Pikrat $C_{18}H_{24}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelb; leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem, in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Jodirte Base $C_{18}H_{23}JN_2$. *Bildung.* Beim Behandeln der Base $C_{18}H_{24}N_2$ mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure scheidet sich das in Aether lösliche Additionsprodukt $C_{18}H_{23}JN_2.HJ.J_2$ ab. Dasselbe bildet dunkelgrüne, oktaëdrische Krystalle (SCHOOP). $C_{18}H_{23}JN_2.2HCl.PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. α-**Diphenyläthan** $CH_3.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von Phenylbromäthyl $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Benzol und Zinkstaub (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 140). Beim Versetzen einer Lösung von Paraldehyd in (100 Thln.) Vitriolöl mit Benzol. $CH_3.CHO + 2C_6H_6 = H_2O + CH_3.CH.(C_6H_5)_2$ (BAEYER, *B.* 7, 1190). Bei der Reduktion von Trichlordiphenyläthan mit Natriumamalgam (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6, 1501). — Stark lichtbrechendes Oel, von hohem specifischen Gewicht und angenehmem Geruch. Siedep.: 268—271° (G.). Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzophenon.

Diphenylchloräthan $C_{14}H_{13}Cl = CH_2Cl.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches von Dichloräther $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$ und Benzol mit Vitriolöl (HEPP, *B.* 6, 1439). — Flüssig. Zerfällt bei der Destillation in Salzsäure und Stilben $C_{14}H_{12}$; ebenso beim Kochen mit alkoholischem Kali.

Diphenyltrichloräthan $C_{14}H_{11}Cl_3 = CCl_3.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Durch Schütteln von (2 Mol.) Benzol mit (1 Mol.) Chloral und überschüssigem Vitriolöl (BAEYER, *B.* 1098). — Kleine dünne Blättchen. Schmelzp.: 64°. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in HCl und Dichlordiphenyläthylen $(C_6H_5)_2.C_2Cl_2$. — Wird von Natriumamalgam sehr langsam zu Diphenyläthan reducirt.

Dichlordiphenylchloräthan $C_{14}H_{11}Cl_3 = CH_2Cl.CH(C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges von Dichloräther $C_2H_3Cl.OC_2H_5$ oder Dichloracetal und Chlorbenzol mit H_2SO_4 (HEPP, *B.* 7, 1419). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und Dichlordiphenyläthylen $CH_2.C(C_6H_4Cl)_2$.

Dichlordiphenyltrichloräthan $C_{14}H_9Cl_5 = CCl_3.CH(C_6H_4Cl)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln eines Gemenges von wasserfreiem Chloral und Chlorbenzol C_6H_5Cl mit Vitriol (ZEIDLER, *B.* 7, 1181). — Verfilzte Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 105°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Dichlordiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_4$.

Diphenyltribromäthan $C_{14}H_{11}Br_3 = CBr_3.CH(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von (1 Mol.) Bromal und (2 Mol.) Benzol mit dem doppelten Volumen Vitriolöl einige Tage stehen, giefst dann in Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus absolutem Alkohol um (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6, 985). — Nadeln oder Blättchen; monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, heifsem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in HBr und Dibromdiphenyläthylen $C_{14}H_{10}Br_2$.

Dibromdiphenyltrichloräthan $C_{14}H_9Cl_3Br_2 = CCl_3.CH(C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Bei längerem, gelindem Digeriren von 1 Thl. Brombenzol mit 2 Thln. wasserfreiem Chloral und dem 4—5fachen Volumen Vitriolöl (ZEIDLER, *B.* 7, 1180). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—141°. Unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aether, sehr leicht in CS_2. Zerfällt durch alkoholisches Kali in HCl und $C_{14}H_8Br_2Cl_2$.

Dichlordinitrodiphenyltrichloräthan $C_{14}H_7Cl_5N_2O_4 = CCl_3.CH.(C_6H_3Cl.NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Dichlordiphenyltrichloräthan mit rauchender Salpetersäure (ZEIDLER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Giebt beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium ein in kleinen gelben Nadeln krystallisirendes Amidoderivat.

Dibromdinitrodiphenyltrichloräthan $C_{14}H_7Cl_3Br_2N_2O_4 = CCl_3.CH.(C_6H_3Br.NO_2)_2$

g. Aus Dibromdiphenyltrichloräthan und rauchender Salpetersäure (ZEIDLER). — Gelb- natische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—170°.

ızyl $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Man erwärmt eine Lösung von Benzyl- $H_5.CH_2Cl$ in Toluol mit Natrium (CANNIZZARO, ROSSI, *A.* 122, 250; FITTIG, *A.* 137, 258). Beim Behandeln eines Gemenges von Aethylenchlorid und t $AlCl_3$ (SILVA, *J.* 1879, 380). — Zolllange, stark glänzende Spiefse (aus monokline Krystalle (aus Aether) (RATH, *B.* 5, 623). Ziemlich löslich in :ohol, leicht in CS_2 und Aether. Schmelzp.: 51,5—52,5°; Siedep.: 284° (C., R.). h beim Erhitzen im Rohr auf 500° in Toluol und Stilben. $2C_{14}H_{14} = 2C_7H_8$ (BARBIER, *J.* 1874, 359). Ebenso beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr OTTO, *Z.* 1870, 22). Auch beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd entsteht EHR, DORP, *B.* 6, 753). — Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 oder $KMnO_4$) e (LEPPERT, *B.* 9, 14). Chlor, in erhitztes Dibenzyl geleitet, erzeugt Stilben; Kochen von Dibenzyl mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Stilben. ı Chlor über Dibenzyl, das vorher mit (0,7%) Jod zusammengeschmolzen und er erstarrt war, so entsteht p-Dichlordibenzyl $(C_6H_4Cl.CH_2)_2$; wird aber Chlor ızyl geleitet, das blos mit Jod gepulvert war, so entsteht Stilben (KADE, *J. pr.*). Bei anhaltendem Chloriren entstehen zuletzt Perchlorbenzol C_6Cl_6 und C_2Cl_6 EITH, *B.* 12, 677). Bei Gegenwart von Wasser wirkt Brom substituirend auf Trocknes Brom erzeugt Stilben; bei Gegenwart von Aether addirt sich Brom Dibenzyl.

ordibenzyl $C_{14}H_{12}Cl_2$. 1. p-Dichlordibenzyl $C_6H_4Cl.CH_2.CH_2.C_6H_4Cl$. g. Beim Ueberleiten von Chlor über vorher mit (0,7%) Jod zusammengeschmolzenes · erkaltetes Dibenzyl (KADE, *J. pr.* [2] 19, 462). — Glänzende Blättchen (aus Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether, $CHCl_3$ u. s. w. ınzersetzt. Giebt bei der Oxydation p-Chlorbenzoësäure.

)enchloride $C_6H_5.CHCl.CHCl.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hydro- $H_{12}(OH)_2$ mit PCl_5 entstehen 2 isomere (α- und β-) Stilbenchloride (ZINCKE, *A.* während Isohydrobenzoïn mit PCl_5 nur α-Stilbenchlorid liefert (AMMANN, *A.* ZINCKE). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Hydro- und Isohydrobenzoïn ent- α-Stilbenchlorid. — Nach LAURENT (*Berz. Jahresb.* 25, 620) entstehen durch on Chlor an Stilben, zwei isomere Stilbenchloride.

lbenchlorid. *Darstellung.* Man trägt allmählich 2 Thle. Hydro- oder Isohydro- 5 Thle. PCl_5 ein, erwärmt zuletzt und fällt mit Eis. Die Lösung wird mit Soda der Niederschlag abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Zunächst scheidet sich eniger lösliche α-Stilbenchlorid aus. Das sich später ausscheidende β-Stilbenchlorid man aus Ligroïn um (ZINCKE). — Feine lange Nadeln (aus Alkohol); dicke, he Krystalle (aus Toluol). Wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht in oluol. Löslich in Aether und $CHCl_3$. Sublimirt unzersetzt in langen Blättchen. : 191—193° (Z.). Wird α-Stilbenchlorid wiederholt auf 200° erhitzt, so erniedrigt Schmelzpunkt bis auf 160°. Beim Umkrystallisiren dieses bei 160° schmelzenden scheidet sich wieder gewöhnliches α-Chlorid (Schmelzp.: 192°) aus, während in g wahrscheinlich β-Stilbenchlorid gelöst bleibt. Zerfällt mit alkoholischem Kali HCl und Tolan $C_{14}H_{10}$. Giebt beim Behandeln mit Silberacetat und Zerlegen eten Esters durch Kali, Isohydrobenzoïn, neben sehr wenig Hydrobenzoïn. Mit oat entsteht aber viel mehr Hydrobenzoïnester (Z.).

lbenchlorid. *Darstellung* siehe α-Stilbenchlorid. — Vier- oder sechsseitige, eln und Blätter. Riecht angenehm aromatisch. Sublimirt unzersetzt. Leicht len gewöhnlichen Lösungsmitteln, am wenigsten in Ligroïn. Schmelzp.: 93—94°. iber den Schmelzpunkt erhitzt, so erhöht sich sein Schmelzpunkt auf 160—165°. 200° erhitzte β-Stilbenchlorid liefert beim Umkrystallisiren zunächst wieder hlorid. Verhält sich gegen Silbersalze wie α-Stilbenchlorid.

rstilbenchlorid $C_{14}H_{11}Cl_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Stilben mit Chlor). — Krystalle. Schmelzp.: 85°. Scheidet mit alkoholischem Kali Chlor-

ıchlordibenzyl $C_{14}H_{10}Cl_4 = (C_6H_5.CCl_2)_2$ — s. Tolan $C_{14}H_{10}$.

ızylbromid $C_{14}H_{14}Br_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Dibenzyl in Aether mit Brom (MICHAELSON, LIPPMANN, *A. Spl.* 4, 117). — Kleine Nadeln ohne zu schmelzen, bei 200°. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Bromdibenzyl $C_{14}H_{13}Br$ (FITTIG, *A.* 137, 273).

ıdibenzyl $C_{14}H_{13}Br$. 1. Bromdibenzyl $C_6H_4Br.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Darstellung.* gießt Dibenzyl mit Wasser und trägt (1 Mol.) Brom ein. Das Produkt wird in Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt fast alles Dibromdibenzyl aus, während

Bromdibenzyl gelöst bleibt (FITTIG, STELLING, *A.* 137, 266). — **Flüssig.** Erstarrt unter krystallinisch; siedet unzersetzt oberhalb 320°. Spec. Gew. = 1,318 bei 9°. Sehr beständig. Wird von alkoholischem Kali bei 140° nicht angegriffen.

2. Diphenylbromäthan $C_6H_5.CHBr.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Ensteht wahrscheinlich bei der Einwirkung von trocknem Brom auf festes Dibenzyl; wenigstens entsteht beim Erhitzen des Rohproduktes mit alkoholischem Kali auf 170° Stilben $C_{14}H_{12}$ (MARQUARDT, *A.* 151, 363).

Dibromdibenzyl $C_{14}H_{12}Br_2$. 1. p-Dibromdibenzyl $C_6H_4Br.CH_2.CH_2.C_6H_4Br$. *Bildung.* Siehe Bromdibenzyl. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115° (FITTIG, STELLING). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in heifsem Alkohol. Sehr beständig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Brombenzoësäure (LEPPERT, *B.* 9, 17). Wird von alkoholischem Kali bei 140° nicht angegriffen.

3. Silbenbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Vereinigung von Stilben mit Brom (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 336). Beim Behandeln von Dibenzyl mit trocknem Brom (MARQUARDT, *A.* 151, 364). Beim Behandeln von Hydro- oder Isohydrobenzoïn mit PBr_5 (ZINCKE, *A.* 198, 127). — *Darstellung.* Man löst Stilben in Aether und giefst in die auf 0° abgekühlte Lösung (1 Mol.) Brom. Man filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Aether (ZINCKE). — Seideglänzende, kleine Nadeln. Schmelzp.: 237° (Z.). Sehr wenig löslich in kochendem absoluten Alkohol, etwas mehr in CS_2 und Aether, ziemlich leicht in kochendem Xylol. Zerfällt bei der Destillation in Brom, HBr, Stilben und Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$. Wird von alkoholischem Kali erst in Bromstilben und dann in Tolan $C_{14}H_{10}$ übergeführt. Beim Behandeln mit Silberacetat oder Silberbenzoat entstehen gleichzeitig Ester des Hydrobenzoïns und Isohydrobenzoïns. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170° werden Stilben und Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ gebildet. $3C_{14}H_{12}Br_2 + 2H_2O = 2C_{14}H_{12} + C_{14}H_{10}O_2 + 6HBr$. Mit Kaliumacetat und Essigsäure erhält man den Mono- und Diacetester des Isohydrobenzoïns, neben Stilben, während beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf 150—160° Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ und Stilben entstehen (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 262).

Tribromdibenzyl $C_{14}H_{11}Br_3$. 1. Tribromdibenzyl. *Bildung.* Beim Bromiren von Stilben in Gegenwart von Wasser (STELLING, FITTIG). — Kleine Btättchen. In kochendem Alkohol noch schwerer löslich als Dibromdibenzyl. Zersetzt sich bei 170°, ohne zu schmelzen.

2. Ein bei 207—211° schmelzendes Tribromdibenzyl erhielt MARQUARDT (*A.* 151, 365) durch Behandeln von Dibenzyl mit Brom, bei Ausschluss von Wasser. Es bildet Blättchen und wurde von alkoholischem Kali bei 170° zersetzt.

3. Bromstilbenbromid $C_6H_5.CBr_2.CHBr.C_6H_5$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer ätherischen Lösung von Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Brom (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 341). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Zerfällt bei der Destillation in HBr, Tolan und Tolanbromid $C_{14}H_{10}Br_2$. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol, schwer in kaltem. Verliert beim Erhitzen mit alkoholischem Naton auf 140° alles Brom, unter Bildung von Tolan.

Hexabromdibenzyl $C_{14}H_8Br_6$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dibenzyl mit Wasser und überschüssigem Brom (STELLING, FITTIG). — Kleine Prismen (aus Benzol). Fast unlöslich in Alkohol.

Dinitrodibenzyl $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. 1. p-Dinitrodibenzyl $(C_6H_4[NO_2].CH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Isodinitrodibenzyl, beim Auflösen von Dibenzyl in rauchender Salpetersäure. Beim Umkrystallisiren des Gemenges aus Alkohol scheidet sich zunächst Dinitrodibenzyl aus (STELLING, FITTIG, *A.* 137, 260). — Lange, feine, gelbliche Nadeln. Schmelzp. 166—167° (St., F.); 178° (LEPPERT, *B.* 9, 15). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) p-Nitrobenzoësäure (LEPPERT).

2. Isodinitrodibenzyl. *Darstellung.* Man löst Dibenzyl in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), filtrirt den hauptsächlich aus Dinitrodibenzyl stehenden Niederschlag ab und fällt das Filtrat mit Wasser. Hierdurch wird wesentlich Isodinitrodibenzyl niedergeschlagen (LEPPERT). — Kleine, äufsert feine Nadeln. Schmelzp.: 74—75°. In Alkohol leichter löslich als Dinitrodibenzyl. Wird von einer Lösung von CrO_3 in Eisessig leicht oxydirt und liefert hierbei nur p-Nitrobenzoësäure, aber in kleinerer Menge als Dinitrodibenzyl (LEPPERT).

Dibromdinitrodibenzyl $C_{14}H_{10}Br_2(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von p-Dibromdibenzyl (Schmelzp.: 114°) in warmer, rauchender Salpetersäure (STELLING, FITTIG). — Schwertförmige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 204—205°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Benzol, leichter in siedendem.

p-Diamidodibenzyl $C_{14}H_{16}N_2 = (C_6H_4[NH_2].CH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Reduktion von Dinitrodibenzyl mit Zinn und Salzsäure (STELLING, FITTIG). — Glänzende Schuppen

hmelzp.: 132°. Sublimirt fast unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in ifsem, sehr leicht in Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und kohol. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldglänzende Nadeln, sehr unbeständig. — $C_{14}H_{16}N_2.H_2SO_4$. ystallpulver; schwer löslich in Wasser. — Oxalat $C_{14}H_{16}N_2.C_2H_2O_4$. Krystallpulver; slich schwer löslich in Wasser; — Dioxalat $C_{14}H_{16}N_2.(C_2H_2O_4)_2 + 3H_2O$. Prismatische ystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem.

Durch Reduktion des Isodinitrodibenzyls mit Zinn- und Salzsäure erhielten ITTIG und STELLING eine äufserst leicht zersetzbare Base.

Dibenzyldisulfonsäure $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2 + 5H_2O$. *Darstellung.* Man erwärmt geschmolzenes Dibenzyl mit dem doppelten Volumen Vitriolöl, verdünnt mit Wasser nd neutralisirt mit Kali. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt Dibenzyldisulfonsäuresa z (KADE, *B.* , 953). — Krystallisirt im Exsiccator in grofsen Blättchen. Giebt beim Schmelzen mit ali erst Oxydibenzylsulfonsäure $C_{14}H_{12}(OH)(SO_3H)$ und dann Dioxydibenzyll und p-Oxybenzoësäure. — $K_2.C_{14}H_{12}S_2O_6 + 2H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Warzen; löslich in heifsem Wasser. —$Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. Löslich in heifsem Wasser.

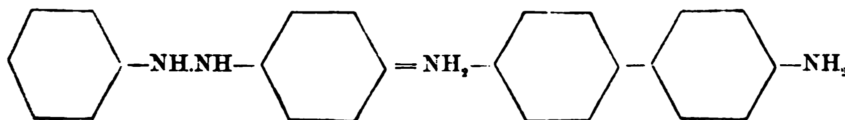
Dibenzyltetrasulfonsäure $C_{14}H_{10}(SO_3H)_4$ entsteht in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung der Disulfonsäure. Beim Eindampfen der Lösung der Kaliumsalze setzt sich das tetrasulfonsaure Salz in fest anhaftenden Warzen ab und kann durch Abspülen mit Wasser vom Disulfonsäuresalz befreit werden (KADE). — $K_4C_{14}H_6S_4O_{12} + 3H_2O$. In Wasser etwas schwerer löslich als das Disulfonsäuresalz.

4. **o-Ditolyl** (?) $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von flüssigem (o-bromtoluolhaltigem) Bromtoluol mit Natrium (FITTIG, *A.* 139, 178). — Siedep.: 72°; spec. Gew. = 0,9945 bei 10,5°.

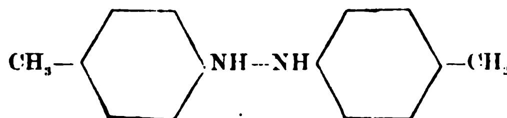
Durch Behandeln von (völlig reinem ?) festem p-Bromtoluol mit Natrium erhielt ZINCKE (*B.* 4, 399) flüssiges, bei 283—288° siedendes und LUGININ bei 277—282° siedendes Ditolyl. — Das von CARNELLEY (*J.* 1877, 384) dargestellte flüssige Ditolyl wurde in 2 Antheilen aufgefangen, die bei 270—280° und bei 280—290° übergingen. Beide gaben bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) erst eine Phenyltolylcarbonsäure $C_{14}H_{12}O_2$ (Schmelzp.: 176°), dann eine Diphenyldicarbonsäure $C_{14}H_{10}O_4$ und zuletzt Terephtalsäure. — Das bei 272—280° siedende o-p-Ditolyl entsteht auch beim Durchleiten eines Gemenges von Toluol und Benzol durch eine glühende Röhre (CARNELLEY, *Soc.* 37, 707. — Aus möglichst von p-Bromtoluol befreitem flüssigem Bromtoluol erhielt LUGININ bei 272—277° siedendes, flüssiges Ditolyl.

5. **p-Ditolyl** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von p-Bromtoluol in Toluol mit Natrium (ZINCKE, *B.* 4, 396; LUGININ, *B.* 4, 514). — Glasglänzende, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121°. Destillirt unzersetzt. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) erst Phenyltolylcarbonsäure $C_{14}H_{12}O_2$ und dann Diphenyldicarbonsäure $C_{14}H_{10}O_4$.

Diamidoditolyle (Tolidine) $C_{14}H_{16}N_2 = \begin{matrix} CH_3.C_6H_3.NH_2 \\ CH_3.C_6H_3.NH_2 \end{matrix}$. Gerade wie das Hydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$ bei der Einwirkung von Säuren in das isomere Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ umgewandelt wird, so können auch die homologen Hydrazotoluole $CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CH_3$ in isomere Tolidine übergeführt werden. Aus den drei isomeren Hydrazotoluolen können drei isomere Tolidine entstehen. Beim Hydrazobenzol geht die Umwandlung derart vor sich, dass die beiden Benzolringe sich zu den Amidogruppen in die p-Stellung begeben.



Wollte man eine ähnliche Annahme für die Hydrazotoluole machen, so liefse sich daraus die Constitution der den Tolidinen zu Grunde liegenden Ditolyle erforschen. Dann aber könnte aus dem p-Hydrazotoluol überhaupt keine isomere zweisäurige Base entstehen, weil die p-Stellen bereits besetzt sind.



Nun kann aber p-Hydrazotoluol doch in ein Tolidin umgewandelt werden, und also dabei eine andere Umlagerung stattfinden, wie beim Hydrazobenzol. — Die Constitution der Tolidine ist daher einstweilen als unbekannt zu betrachten.

1. o-Tolidin. *Darstellung.* Durch Einleiten von Unterchlorigsäureanhydrid in ätherische Lösung von o-Hydrazotoluol (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Perlmutterglänzende Blätt Schmelzp.: 112°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

2. m-Tolidin. *Darstellung.* Beim Versetzen einer Lösung von m-Hydrazotoluol in dünntem Weingeist mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure scheidet sich langsam schwefels Tolidin ab (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1626). — Breiiger Körper (aus Aether). Erstarrt i Kälte. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — $C_{14}H_{16}N_2.H_2SO_4$. Atlasglä Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. p-Tolidin. *Darstellung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Hy toluol mit schwefliger Säure (MELMS, *B.* 3, 554) oder besser mit verd. Schwefelsäure (SCHMIDT). Nach MELMS sollen Mineralsäuren das Hydrazotoluol blos in Toluidin und Az spalten; BARZILOWSKY, (*Ж* 10, 60) erhielt aber auf diese Weise doch einiges Tolidin. — I Blättchen. Schmelzp.: 103° (M.; B.). Löslich in heißem Wasser, leichter in Alkoho Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Das Sulfat krystallisirt in N

Aus Hydrazotoluol, erhalten durch Behandeln von Nitrotoluol mit Natriumamı stellte PETRIEW (*Z.* 1870, 265), durch Einwirkung von Salz- oder Schwefelsäur Tolidin, das in Blättern krystallisirte und bei 128—129° schmolz, dar. Es löste sich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. — Das Salz $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$ war löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das neutrale Sulfat löste sich in heißem und Alkohol, das saure Sulfat $C_{14}H_{16}N_2.2H_2SO_4$ war aber darin unlöslich.

Aus dem vermittelst Schwefelammonium dargestellten Hydrazotoluol verm PETRIEW kein Tolidin darzustellen.

6. **o-Benzyltoluol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Siehe p-Benzyltoluol. — nicht in reinem Zustande isolirt. Das rohe Benzyltoluol giebt bei der Oxydation, p-Benzoylbenzoësäure, auch o-Benzoylbenzoësäure (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 6, 906). ein glühendes Rohr geleitet liefert es Anthracen $C_{14}H_{10}$.

Dinitro-o-Benzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem p-D beim Nitriren von rohem Benzyltoluol (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 7, 986). — Nadeln. Schmelzp.: 100°. Giebt beim Oxydiren dieselben harzigen Produkte, auch aus o-Phenyltolylketon und o-Benzoylbenzoësäure entstehen.

Durch Behandeln eines Gemenges von Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Ben Zinkstaub stellte BARBIER (*B.* 7, 1544) ein Benzyltoluol dar, das bei 283—286° s ein spec. Gew. = 1,01 bei 0° besass und durch ein glühendes Rohr geleitet, in Ant und wenig Phenanthren, Benzol und Xylol zerfiel.

7. **m-Benzyltolyl** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von m-I tolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, (ADOR, RILLIET, 2300). —Flüssig. Siedep.: 268—269,5° bei 725 mm.

8. **p-Benzyltolyl** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig o-E toluol, Anthracen und einem Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$, beim Erhitzen von 100 Benzylchlorid mit 72 Thln. Toluol und 20—30 Thln. Zinkstaub (ZINCKE, *A.* 16 Beim Erhitzen von p-Phenyltolylketon $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_5$ mit Zinkstaub (BEHR, *B.* 7, 18). — Flüssig. Siedep.: 279—280° (i. D.); spec. Gew. = 0,995 bei 17,5° (Z.). bei — 30° flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Chloroform. bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Phenyltolylketon und Benzoylbenzo $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ und mit verd. Salpetersäure Benzylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_2$. unzersetzt und ohne Anthracen zu bilden durch ein glühendes Rohr.

Derivate: ZINCKE, *B.* 5, 683.

Pentachlorbenzyltoluol $C_{14}H_9Cl_5 = C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.CCl_3$ — s. Phenyltolylk

Dinitrobenzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2 = (NO_2)C_6H_4.CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Darste* Durch Eintragen von Benzyltoluol in kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (Z.). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.; 137°. Schwer löslich in kaltem A oder Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und säure) Dinitro-p-Phenyltolylketon und dann Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2$(p-Nitrobenzoësäure.

Tetranitrobenzyltoluol $C_{14}H_{10}(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Nitriren von I toluol mit Salpeterschwefelsäure (Z.). — Kleine Prismen (aus $CHCl_3$ oder Benzol). Schm 160—161°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Diamidobenzyltoluol $C_{14}H_{16}N_2 = C_{14}H_{12}(NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Beh von Dinitrobenzyltoluol mit Zinn und Salzsäure (Z.). — Krystallpulver. Leicht löslich in A

her. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $_6N_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich.

ızyltoluoldisulfonsäure $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Beim Auflösen von Ben- in warmer rauchender Schwefelsäure entstehen 2 Sulfonsäuren. Die eine von ihnen ı in Wasser leicht lösliches, in Alkohol fast unlösliches Kaliumsalz und kann daher n erhalten werden (Z.). — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp.: 38°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $K_2.C_{14}H_{12}S_2O_6 + 3^1/_2H_2O$. Blätter oder Warzen (aus verd. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 8^1/_2H_2O$. Scheidet sich aus der wässrigen ıuf Zusatz von Alkohol, in körnigen Krystallkrusten ab. — $Cu.\bar{A} + 4^1/_2H_2O$. Kleine, ı Blätter.

enanthrentetrahydrür — siehe Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

enwasserstoffe $C_{15}H_{16}$.

Phenyltolyläthan $C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.CH_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von ›mäthyl $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Toluol und Zinkstaub (BANDROWSKY, *B.* 7, 1016). ısig. Siedep.: 278—280°; spec. Gew. = 0,98. Giebt bei der Oxydation p-Ben- ›ësäure.

›enzylmethan $(C_6H_5.CH_2)_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibenzylketon wasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 180° (GRAEBE, *B.* 7, - Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 290—300°.

obiger Reaktion entsteht gleichzeitig, und in großer Menge, eine **zweibasische, orhaltige Säure** $C_{15}H_{17}PO_3$. Dieselbe ist in heißem Wasser ziemlich leicht, kaltem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt in ;roßen Nadeln und schmilzt bei 142°. Beim Glühen mit Natronkalk giebt sie

enzylmethan entsteht auch beim Glühen von dibenzylessigsaurem Baryum $H_7)_2O_2)_2Ba$ mit Natronkalk (MERZ, WEITH, *B.* 10, 759). — Der so erhaltene asserstoff bleibt bei — 20° flüssig, siedet oberhalb 300° und giebt mit rauchender ›äure ein Dinitroprodukt.

;olylmethan (Dimethylphenylmethan) $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Durch ln eines Gemisches von Ameisenaldehyd und Toluol mit Schwefelsäure (WEILER, 1). Beim Erhitzen von Dimethylbenzophenon $CO(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Jodwasserstoff- d Phosphor (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2302). — *Darstellung.* Man vermischt 25 g mit 75 g Toluol, 300 g Eisessig und einem Gemisch aus gleichen Volumen Eisessig ıolöl, bis das meiste Toluol sich abgeschieden hat. Nach 12 Stunden gießt man all- ›ine Mischung von 900 g Vitriolöl und 300 g Eisessig hinzu, lässt 12 Stunden stehen, n mit Wasser und schüttelt mit Aether aus (WEILER). ›arrt langsam krystallinisch. Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 22—23°; 285,5—286,5° (ADOR, RILLIET). Siedep.: 289—291° (WEILER). Leicht löslich in Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Wird von rauchender Schwefelsäure nur gelöst unter Bildung einer Sulfonsäure. Liefert beim Durchleiten durch ein ›s Rohr Methylanthracen $C_{15}H_{12}$. Wird von Chromsäuregemisch zu Dimethylbenzo- Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ und endlich zu Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$

hlorditolylmethan $C_{15}H_{14}Cl_2 = CH_2(C_6H_4.CH_2Cl)$. *Darstellung.* Man vermischt ızylchlorid und 3 g Methylal, bei 0°, mit 25 g Vitriolöl (WEILER). ;tchen (aus Chloroform-Holzgeist). Schmelzp.: 106—108°. Destillirt unzersetzt. t löslich in $CHCl_3$, leicht in Holzgeist und Aceton.

romditolylmethan $C_{15}H_{14}Br_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Ditolylmethan ı bei gewöhnlicher Temperatur (WEILER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: ehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von alkoholischer Kalilauge ›chen nicht angegriffen.

itroditolylmethan $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Ditolyl- n kalter, rauchender Salpetersäure (WEILER). — Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in m Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Aether.

ızyl-p-Tolylmethan $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von ›-Tolylketon $C_{15}H_{14}O$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160—170° (MANN, 646). — Oel, das allmählich blättrig erstarrt und dann bei 27° schmilzt. Siedep.: eicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

nethyldiphenylmethan $(CH_3)_2.C(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von hloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ (SILVA, *Bl.* 34, 674) oder von β-Chlorpropylen $CH_3.CCl$: LVA, *Bl.* 35, 289) auf Benzol, in Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Flüssig. 281—282°.

Tetramethyldiamidodimethyldiphenylmethan $C_{19}H_{26}N_2$ = $(CH_3)_2.C(C_6H_4N[CH_3]_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Aceton mit (2 Mol.) Dimethylanilin und (1 Mol.) Chlorzink auf 150° (DOEBNER, *B.* 12, 813). Wird als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Dimethylanilin erhalten (MARTIUS, HOFMANN, *B.* 6, 345). — Lange seideglänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 83°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich selbst in siedendem Wasser; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Aether und CS_2. Die meisten Salze sind äufserst löslich und schwer krystallisirbar. Giebt mit Jod eine smaragdgrüne Färbung.

Salze und Derivate: MARTIUS, HOFMANN. — $C_{19}H_{26}N_2.2HCl$. Sehr löslich in Alkohol. — $2(C_{19}H_{26}N_2.2HCl).3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in Nadeln. — $C_{19}H_{26}N_2.2HBr$. Dünne, rhombische Blättchen. — $C_{19}H_{26}N_2.2HJ$. Gelbe Blätter. In Wasser und Alkohol weniger löslich als die anderen Salze.

Jodmethylat $C_{20}H_{29}N_{22}J = C_{19}H_{26}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Die Base $C_{19}H_{26}N_2$ verbindet sich leicht mit Jodmethyl zu dem Jodür $C_{19}H_{26}N_2(CH_3J)_2$, das aber schon beim Kochen mit Wasser zersetzt wird in Jodmethyl und das Jodür $C_{20}H_{29}N_2J$. — Dieses krystallisirt in platten Nadeln, löst sich in Wasser und etwas leichter in Alkohol. Von Kalilauge wird es nicht angegriffen; mit Silberoxyd liefert es aber die stark kaustische freie Base $C_{20}H_{29}N_2(OH)$, welche bei der Destillation in Holzgeist und die Base $C_{19}H_{26}N_2$ zerfällt. — $C_{20}H_{29}N_2Cl.HCl$. Krystallinisch, in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. — $(C_{20}H_{29}N_2Cl.HCl)_2.PtCl_4$.

6. **Benzylisoxylol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Isoxylol mit Zinkstaub (ZINCKE, *B.* 5, 799) oder feinvertheiltem Kupfer (ZINCKE, *B.* 9, 1761). — Flüssig. Siedep.: 295—296° (i. D.). Giebt bei der Oxydation Benzoylisophtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$.

7. **Benzyl-p-Xylol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid, p-Xylol und Zinkstaub (ZINCKE, *B.* 5, 799). — Siedep.: 293,5—294,5°.

8. **Aethylbenzylbenzol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von 5 Thln. Aethylbenzol mit 7 Thln. Benzylchlorid und Zinkstaub (WALKER, *B.* 5, 686). — Flüssig. Siedep.: 294—295° (i. D.); spec. Gew. = 0,985 bei 18,9°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt bei der Oxydation Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$.

9. **Diphenylpropan** $CH_3.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Propylenchlorid mit Benzol und Cloraluminium, oder aus Allylchlorid mit Benzol und ... (SILVA, *J.* 1879, 379). — Flüssig. Siedep.: 277—279°; spec. Gew. = 0,9956 bei 0°; 0,9205 bei 100°.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{18}$.

1. **Ditolyläthan** (Dimethylphenyläthan) $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Schütteln von Paraldehyd mit Toluol und viel überschüssiger Schwefelsäure bei 0° (O. FISCHER, *B.* 7, 1193). — Aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Oel, das bei ... nicht erstarrt. Siedep.: 295—298°. Liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Anthracen. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch werden Dimethylphenylketon $(C_6H_4.CH_3)_2.CO$ und Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ gebildet.

Ditolylchloräthan $C_{16}H_{17}Cl = CH_2Cl.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dichloräther $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$ und Toluol mit Vitriolöl (HEPP, *B.* 7, 1413). — Wird von alkoholischem Kali in HCl und Ditolyläthylen $C_{16}H_{16}$ zerlegt.

Ditolyltrichloräthan $C_{16}H_{15}Cl_3 = CCl_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Versetzen eines Gemisches von Chloral und Toluol mit Vitriolöl (O. FISCHER, *B.* 7, 119...). Krystalle (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 89°. Löslich in 2 Thln. Aether und in 40 Thln. Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Ditolyldichloräthylen $C_{16}H_{14}Cl_2$. Wird von Chromsäuregemisch in eine Säure $C_{16}H_{13}Cl_3O_2$ übergeführt.

Dibromditolyltrichloräthan $C_{16}H_{13}Cl_3Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von $C_{16}H_{15}Cl_3$ in CS_2 mit Brom (FISCHER). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. ...

Dinitroditolyltrichloräthan $C_{16}H_{13}Cl_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Ditolyltrichloräthan mit rauchender Salpetersäure (FISCHER). — Kurze, gelbliche, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 121—122°.

Beim Erwärmen eines Gemenges von 3 Thln. Aethylenbromid, 15 Thln. Toluol und 1 Thl. Chloraluminium entsteht ein bei 297—300° siedendes Ditolyläthan, das ... ist und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure und Teraphtalsäure liefert (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 35, 52).

2. **Diphenylquartan** $C_3H_7.CH(C_6H_5)_2$. **Diphenyltrichlorquartan** $C_{16}H_{15}Cl_3$ = $C_3H_4Cl_3.CH(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Man giebt zu 4 Thln. Benzol und 5 Thln. Butyrchloralhydrat das dreifache Volumen eines Gemisches aus gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, lässt 1 Tag stehen und fällt dann mit Wasser (HEPP, *B.* 7, 1420). — ...

Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 80°. 1 Thl. löst sich bei 25° in ether und in 48 Thln. absoluten Alkohols. Leicht löslich in heifsem Alkohol, S_2, $CHCl_3$, Benzol.

rodiphenyltrichlorquartan $C_{16}H_{13}Cl_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen yltrichlorquartan in rauchende Salpetersäure (HEPP). — Kleine gelbliche Tafeln (aus Schwer löslich in CS_2 und in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ l.

enyltrichlorquartandisulfonsäure $C_{16}H_{11}Cl_3(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Beim Er- n $C_{16}H_{15}Cl_3$ mit rauchender Schwefelsäure (HEPP). — $Ba.C_{16}H_{11}Cl_3S_2O_6$. Unkrys- Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt.

lyl $(CH_3)_2.C_6H_3.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Brom (m?-)Xylol mit FITTIG, *A.* 147, 38). — Flüssig. Siedep.: 290—295°.

ethyldibenzyl $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus Xylylchlorid CH_2Cl und Natrium (VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). — Dickes Oel. Siedep.: 296°.

modimethyldibenzyl $(CH_3.C_6H_4.CHBr)_2$ — s. Dimethylstilbenbromid $C_{16}H_{16}$. 5.

thyldiphenyläthan $\begin{matrix}CH_3.CH.C_6H_5\\CH_3.CH.C_6H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenyl- $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Zinkstaub (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 142) oder mit Natrium BETHGE, *B.* 7, 1127). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 123,5°.

yläthyldiphenylmethan $(C_6H_5)_2.C(CH_3)(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln olins $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (ZINCKE, *B.* 11, 1990). — Tafeln oder kurze Prismen. Schmelzp.: 127,5—128,5°. Ziemlich ch in Alkohol, Aether u. s. w. Identisch mit Dimethyldiphenyläthan (?).

enwasserstoff $C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln eines von Phenylbromäthyl und Aethylbenzol mit Zinkstaub (RADZISZEWSKI, *B.* 6, Giebt bei der Oxydation hauptsächlich p-Benzoylbenzoësäure und daneben iure, Benzoësäure, CO_2 und ein Keton $C_6H_5.CO.C_9H_{11}$ (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 811).

nzyläthan (?) $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 10 Thln. n $C_6H_5.CO.CH_3$ mit 10—12 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und othem Phosphor auf 160—180° (GRAEBE, *B.* 7, 1627). — Erstarrt nicht im Kälte- Siedep.: 300°.

Xylyl $C_{16}H_{18} = [C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Queck- lyl $Hg[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2112). — Lange, baumförmig verzweigte s Alkohol). Schmelzp.: 125°.

wasserstoffe $C_{17}H_{20}$.

ylcymol $(CH_3)C_6H_3(C_3H_7).CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Ge- n Benzylchlorid und Cymol mit Zink (MAZZARA, *J.* 1878, 402; WEBER, *J.* — Flüssig. Siedep.: 296—297° (M.); 308° (W.). Spec. Gew. = 0,98701 bei 0° 9685 bei 15° (W.). Giebt bei der Oxydation Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$.

fonsäure $C_{17}H_{18}(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Benzylcymol in Schwefelsäure (MAZZARA).

lduryl $C_6H_5.CH_2.C_6H(CH_3)_4$. *Bildung.* Bei 9stündigem Erhitzen von 5 Thln. yl $C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_4$ mit 6 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und Phosphor auf 200—240° (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *J.* 1879, 373). — Nadeln ol). Schmelzp.: 60,5°; Siedep.: 310°.

wasserstoff $C_{18}H_{22}$.

ylchloräthan $C_{18}H_{21}Cl = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2.CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Be- ines Gemenges von Dichloräther mit (m- oder p-)Xylol und Schwefelsäure 7, 1416). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und Tetramethylstilben $C_{18}H_{20}$.

ndung $C_{18}H_{21}Cl = (C_2H_5.C_6H_4)_2.CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichloräther, ol und Schwefelsäure (HEPP, *B.* 7, 1414). — Zerfällt bei der Destillation in Diäthylstilben $C_{18}H_{20}$.

wasserstoff $C_{19}H_{24}$.

itylmethan $[(CH_3)_3.C_6H_2]_2.CH_2$. *Darstellung.* Man vermischt 1 Thl. Methylen- Thl. Mesitylen, 10 Thln. Eisessig und einem abgekühlten Gemisch von 10 Thln. 1 dem gleichen Volumen Vitriolöl (BAEYER, *B.* 5, 1098). — Monokline Prismen r). Erweicht vor dem Schmelzen und schmilzt bei 130°.

9. Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{26}$.

Dicuminyl $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Behandel Chlorides $C_{10}H_{13}Cl$ (des Cuminalkohols) mit Natrium (CANNIZZARO, ROSSI, *A.* 121, — Breite, dünne Blätter. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich leicht lösli kaltem Alkohol, leichter in Aether und CS_2.

Dichlordicuminyl $C_{20}H_{24}Cl_2$ — s. Hydrocuminoïn $C_{20}H_{24}(OH)_2$.

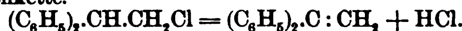
XXXIV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16}.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} entstehen aus den Kohlenwasserstoffen C_nH durch Ausscheidung von 2 Atomen Wasserstoff aus der Seitenkette.



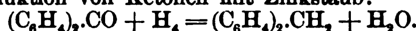
$C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$ Dibenzyl $\qquad$ $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$ Stilben.

Diese Lostrennung von H_2 geschieht schon beim Erhitzen der Kohlenwasse C_nH_{2n-14} auf Dunkelrothgluth. Noch leichter erfolgt die Bildung der Kohlenwasse C_nH_{2n-16} aus den Haloïdsubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-} Haloïden in der Seitenkette.



$$(C_6H_5)_2.CH.CH_2Cl = (C_6H_5)_2.C:CH_2 + HCl.$$

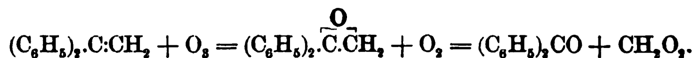
Man behandelt zu diesem Zweck die Substitutionsprodukte $C_nH_{2n-15}Cl$ mit holischem Kali oder unterwirft sie der Destillation. — Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-} stehen ferner durch Reduktion von Ketonen mit Zinkstaub:



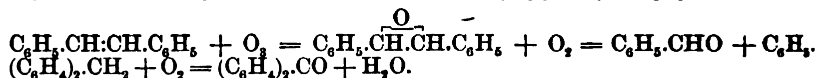
$$(C_6H_4)_2.CO + H_4 = (C_6H_4)_2.CH_2 + H_2O.$$

und durch Wasserstoffaddition an wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe. $C_{14}H_{10} +$ $C_{14}H_{12}$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} sind meist fest, unzersetzt flüchtig und n direkt 2 Atome Brom u. s. w. auf. Oxydationsmittel wirken in der Weise ein, d doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in der Seitenkette gesprengt wird. Es sich Sauerstoff an und man erhält Ketone oder Säuren.



$$(C_6H_5)_2.C:CH_2 + O_2 = (C_6H_5)_2.\overset{O}{\widehat{C.CH_2}} + O_2 = (C_6H_5)_2CO + CH_2O_2.$$



$$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + O_2 = C_6H_5.\overset{O}{\widehat{CH.CH}}.C_6H_5 + O_2 = C_6H_5.CHO + C_6H_5.$$

$$(C_6H_4)_2.CH_2 + O_2 = (C_6H_4)_2.CO + H_2O.$$

1. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_8$.

1. **Acenaphtylen** $C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{CH}$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Acenaphten $C_{12}H$ über rothglühendes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 6, 753). — *Darstellung.* Man br den hintern Theil einer 70—80 ccm langen Verbrennungsröhre 5—6 g Acenaphten, fü Röhre mit PbO und erhitzt den vorderen Theil der Röhre nur ziemlich schwach (BLUME *B.* 7, 1092). — Große gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Siedet theilweiser Zersetzung bei 265—275°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, l Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von Chromsäuregemisch zu Naphtalsäure C oxydirt.

Pikrat $C_{12}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 201—202°. Sehr schwer in kaltem Alkohol.

Bromid $C_{10}H_6(CHBr)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine äth Lösung von Acenaphtylen (BLUMENTHAL). — Nadeln. Schmelzp.: 121—123°. Wir Chromsäuregemisch zu Naphtalsäure oxydirt. Zersetzt sich schon beim Koche Alkohol in HBr und

Bromacenaphtylen $C_{12}H_7Br = C_{10}H_6(C_2HBr)$. Flüssig. Nicht unzersetzt fl Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali Acenaphten. Brom wirkt substit ein (BL.).

Pikrat $C_{12}H_7Br.C_6H_2(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln.

Dibromacenaphtylen $C_{12}H_6Br_2 = C_{10}H_5Br.C_2HBr$. *Bildung.* Beim Behande Bromacenaphtylen mit Brom (BLUMENTHAL). — Orangerothe Blätter. Giebt b Oxydation Bromnaphtalsäure (?).

2. **Petrocin** $(C_{12}H_8)x$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in den zuletzt übergel Antheilen des amerikanischen Petroleums (PRUNIER, *A. ch.* [5] 17, 43). — *Darst*

petrocen $C_{24}H_8$. — Krystallpulver. Schmelzp.: 101—102°. Sehr wenig löslich Ligroïn, wenig in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.
; $C_{12}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der beiden Componenten :r Lösung. — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 96—98°.

wasserstoffe $C_{13}H_{10}$.

·en (o-Diphenylenmethan) $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH_2$ (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 479; FITTIG, *A.* 193, 134). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (?) (BERTHELOT, *A. ch.* [4] — *Bildung.* Bei der Destillation von Diphenylenketon $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CO$ über (FITTIG, *B.* 6, 187) oder beim Erhitzen von Diphenylenketon mit Jodwasser- ınd Phosphor auf 150—160° (GRAEBE, *B.* 7, 1625). Beim Durchleiten von Di- ıan durch ein glühendes Rohr (GRAEBE, *A.* 174, 194). Bei der Destillation von :nchinon $C_{14}H_8O_2$ über CaO (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 44). Beim Erhitzen äure $C_{14}H_6O_8$ mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* - *Darstellung.* Die vom rohen Naphtalin und Anthracen abgegossenen Theeröle :tionnirt und zunächst zwischen 290—340° und dann zwischen 300—320° aufgefangen. ıeil bringt man in ein Kältegemisch, saugt das Fluoren ab und destillirt es wieder- ·ird dann wiederholt aus Benzol-Alkohol und endlich aus Eisessig umkrystallisirt. öst es in Aether, fügt Pikrinsäure hinzu und zerlegt das auskrystallisirte pikrinsaure ırch NH_3 (BARBIER). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: Siedep.: 294—295° (i. D.) (F.; SCH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, heifsem, in Aether, CS_2 und Benzol. Dampfdichte = 5,77 (ber. = 5,78) *B.* 10, 2074). Beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure entsteht nur Di- ton. BARBIER erhielt bei der Oxydation seines Fluorens, aufser Diphenylen- h ein Chinon $C_{13}H_8O_2$. Möglicherweise ist daher das Steinkohlentheerfluoren ı von jenem aus Diphenylenketon, oder wahrscheinlicher, BARBIER hatte ein ·on o-Diphenylenmethan und einem isomeren Körper unter Händen. — Fluoren, g erhitztes Bleioxyd destillirt, liefert die Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{14}$ und $C_{26}H_{16}$ ɪRPE, *B.* 8, 1048). Beim Erhitzen mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (bei 0° ıuf 275° wird, neben wenig Benzol und Toluol, ein bei 220° siedender, in Salpetersäure völlig löslicher Kohlenwasserstoff gebildet. Bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure erhält man hauptsächlich den Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{28}$ 40°), neben wenig C_6H_{14} und C_7H_{16} (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 7, 510).
·eis von Fluoren im Phenanthren und Anthracen. Man oxydirt mit Chrom- ch, wie bei der Darstellung von Phenanthrenchinon, und destillirt den ausge- Niederschlag mit Wasser und krystallisirt das mit Wasserdampf Ueberge- ıgsam aus Alkohol. Es scheiden sich dann, neben unoxydirten Kohlenwasserstoffen, Krystalle von Diphenylenketon aus (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1216).
enpikrylchlorid $C_{13}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 69—70° r, PALM, *B.* 8, 378).
ısaures Fluoren $C_{13}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Lösen der Bestand- .ether (B.). — Rothbraune Prismen. Schmelzp.: 79—80° (F., SCH.). Zersetzt sich n mit Wasser oder Alkohol.

ɪmfluoren $C_{13}H_8Br_2$. 1. α-Dibromfluoren. *Darstellung.* Durch Eintragen in eine Lösung von Fluoren in CS_2. — Blättchen oder monokline Tafeln. 166—167° (BARBIER). Leicht löslich in CS_2 und $CHCl_3$, fast unlöslich in Alkohol :r. Destillirt unzersetzt. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. m Glühen mit Kalk Diphenyl.
bromfluoren. Entsteht neben der α-Modifikation (FITTIG, SCHMITZ). — 162—163°. Krystallisirt auch monoklin, aber in einem anderen Axenver- .BZRUNI, LEHMANN, *J.* 1877, 416).

α-$C_{13}H_8Br_2$	a : b : c = 1,1670 : 1 : 1,0650	β = 77°52′
β-$C_{13}H_8Br_2$	a : b : c = 0,5625 : 1 : 0,6974	β = 78°21′

ʼibromfluoren gehen beim Erwärmen unter ihren Schmelzpunkt, oder auch beim nach dem Schmelzen, in γ-Dibromfluoren über. Dieses löst sich leicht in wandelt sich dabei zum Theil in α-, zum Theil in δ-Dibromfluoren um, während r Theil γ-$C_{13}H_8Br_2$ unverändert bleibt. δ-Dibromfluoren verwandelt sich, in Zustande, beim Erwärmen, sehr bald in γ-$C_{13}H_8Br_2$ (LEHMANN).

omfluoren $C_{13}H_7Br_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Fluoren t (3 Mol.) Brom (BARBIER). — Feine Nadeln. Schmelzp.; 161—162°. In CS_2

und Benzol etwas schwerer löslich als α-Dibromfluoren. Unlöslich in Alkohol Aether.

Bromfluorenbromid $C_{13}H_9Br_3$. *Darstellung.* Man leitet mit Bromdampf geschw. Luft in eine kalt gehaltene Lösung von Fluoren in CS_2 (BARBIER). — Hellgelbe, glänzende, lange Nadeln. Löslich in Benzol. Entwickelt bei 150° HBr, ohne zu schmel Zerfällt mit alkoholischem Kali sofort in HBr und α-Dibromfluoren.

Nitrofluoren $C_{13}H_9(NO_2)$. *Darstellung.* Man kocht 24 Stunden lang Fluoren verd. Salpetersäure (1. Vol. rohe Säure, 2 Vol. Wasser) (BARBIER). — Dunkelrothes P (aus Benzol-Alkohol).

Dinitrofluoren $C_{13}H_8(NO_2)_2 = (1)\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)(4)\\C_6H_3(NO_2)(4)\end{matrix}\!\!>CH_2(2)$. *Darstellung.* Man Fluoren in ein Gemisch gleicher Volume rauchender Salpetersäure und Eisessig ein (BARB — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 199—201° (F., SCH.). Sehr schwer lösl siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Schmilzt, nach BARTH GOLDSCHMIEDT (*B.* 11, 849), unter stürmischer Zersetzung bei 255—260°. Giebt be Oxydation Dinitrodiphenylenketon $[C_6H_3(NO_2)]_2.CO$.

Diamidofluoren $C_{13}H_{12}N_2 = C_{13}H_8(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von nitrofluoren mit Zinn und Salzsäure; entsteht, neben Benzidin, bei der Destillation Diamidodiphensäure mit gelöschtem Kalk: I. $(NH_2)_2.C_{12}H_6(CO_2H)_2 = (NH_2)_2.C_{12}H_6$($CO_2 + H_2O$; — II. $(NH_2)_2.C_{12}H_6.CO + H_4 = C_{13}H_8(NH_2)_2 + H_2O$. — Bei der Destil des aus Dinitrophenanthrenchinon dargestellten Reduktionsproduktes mit Natro (SCHULTZ, *A.* 203, 99). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Sehr schwer l in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol. Wird von Oxydationsm leicht verändert. Liefert mit Aethylnitrit Fluoren. Das in kleinen Blättchen kry sirende Sulfat löst sich schwer in Wasser.

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_{13}H_8(NH.C_2H_3O)_2$. Blättchen. Bräunt sich halb 250°.

2. **γ-Methylendiphenylen** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!\!>CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der δ-Modifi beim Durchleiten eines äquivalenten Gemisches von Benzol und Toluol durc dunkelrothglühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr (CARNELLEY, *Soc.* 37, 708). — S Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°; Siedep.: 295°; Dampfdichte = 84,4 (ber. für H = 1). Mäßig löslich in heißem Alkohol oder heißem Eisessig; die Lö haben eine schwache blaue Fluorescenz. Leicht löslich in Aether. Giebt mit CrO Essigsäure ein Chinon.

Pikrat $C_{13}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blutrothe Nadeln. Schmelzp.: 79—81°.

Dibrommethylendiphenylen $C_{13}H_8Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von in eine ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffes (C.). — Krystallisirt aus Aether in oder Oktaëdern; die Nadeln wandeln sich allmählich in Oktaëder um. Schmelzp. Sehr wenig löslich in Alkohol oder Aether.

3. **δ-(p-)Methylendiphenylen** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!\!>CH_2$. *Bildung.* Siehe γ-Methylendiph (CARNELLEY). — Wird von den Beimengungen durch Umkrystallisiren aus Alkoh reinigt, da es in Alkohol viel weniger löslich ist als jene. CARNELLEY hält diesen K wasserstoff für identisch mit jenem, der bei der Destillation von Diphenylc mit Bernsteinsäure entsteht. Nach ZAGUMENNY ist Letzterer aber Tetraphen $(C_{13}H_{11})_2$. — Schmale Tafeln. Schmelzp.: 205°; Siedep.: 320°. Dampfdichte = 86 = 83, für H = 1). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt mit CrO_3 und Ess ein Chinon.

4. **Sequoien** $C_{13}H_{10}$. *Vorkommen.* In den Nadeln des californischen Riesen (Sequoia gigantea Torr.) (LUNGE, STEINKAULER, *B* 13, 1656). — *Darstellung.* Die werden mit Wasser destillirt, das erste Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether ve und der Rückstand aus wässriger Essigsäure umkrystallisirt. — In dem später überdestil Wasser sind flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten.

Kleine Blättchen. Schmelzp.: 105°. Siedep.: 290—300°. Fluorescirt schwac lich. Geruchlos (LUNGE, STEINKAULER, *B.* 14, 2203). Unlöslich in kaltem Vitriol sich darin beim Erwärmen. Giebt mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystall Verbindung. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein krystallisirtes Nitroderivat. M und Essigsäure entsteht, neben anderen Produkten, ein bei 170° schmelzender K $C_{13}H_{10}O_2$ (?), der sich sehr schwer in Benzol löst und daraus in feinen Prismen lisirt; der Körper löst sich nicht in Alkalien.

5. **Kohlenwasserstoff** $C_{13}H_{10}$ aus Phtalsäure und Benzpinakolin. *Bi*

in sehr kleiner Menge, neben Benzophenon u. s. w., bei der Destillation von phtalsaurem und ist in dem oberhalb 360° siedendem Antheile des Destillates enthalten (MILLER, 260). Bei längerem Erhitzen von α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ mit Natronkalk auf)° (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 1397). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 1°. Sehr wenig löslich in Aether, Alkohol, kaltem Eisessig und Ligroïn; ziemlich slich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. — et sich nicht mit Pikrinsäure.
vielleicht identisch mit Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$.

enwasserstoffe $C_{14}H_{12}$.

lben (Toluylen) $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Destilliren von Bitter- l über Natrium (WILLIAMS, *Z.* 1867, 432). Beim Kochen von Benzylidenchlorid ICl_2 mit Alkohol und Zinkstaub (LIPPMANN, HAWLICZEK, *J.* 1877, 405). Bei der Destillation von Benzylidensulfür $C_6H_5.CHS$ (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 616), zylsulfid oder Benzyldisulfid (MAERKER, *A.* 136, 91). Aus Dibenzyl $(C_6H_5.CH_2)_2$ ırchleiten durch ein glühendes Roht: $2C_{14}H_{14} = C_{14}H_{12} + 2C_7H_8$ (Toluol) (DREHER, *i.* 154, 177) oder beim Behandeln mit trocknem Chlor oder Brom in der Wärme *l. pr.* [2] 19, 464). Bei der trocknen Destillation von Di- und Tribenzylamin (BRUNNER, 134). Beim Erhitzen von Benzoïn mit Zinkstaub (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 80). berleiten der Dämpfe von Dibenzyl oder von Toluol über erhitztes Bleioxyd (BEHR, *3.* 6, 754). Bei längerem Kochen von Toluol mit PCl_3 (LANGE, *B.* 8, 502). Beim von Diphenyltrichloräthan $(C_6H_5)_2.CH.CCl_3$ mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *B.* Beim Erhitzen von Tolan $C_{14}H_{10}$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf)° (BARBIER, *J.* 1874, 421). Bei der Destillation von α-toluylsaurem Blei $(C_8H_5.$ $_2)_2Pb$ mit Schwefel (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 390). — *Darstellung.* Man lässt Toluol Sekunden 1 Tropfen) auf Bleioxyd tropfen, das in eisernen Röhren auf Dunkelrothgluth ird (LORENZ, *B.* 7, 1096; 8, 1455). — Man erhitzt β-Benzthioaldehyd mit 8—12 Thln. ı Kupferfeilpulvers (KLINGER, *B.* 10, 1878). — Man destillirt rohes Benzylsulfid so ch bei nicht zu starker Hitze, flüchtige Produkte übergehen. Im Rückstande hinter- hionessal und Tolallylsulfür (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 333; FORST, *A.* 178, 373). fse, monokline Tafeln (VOM RATH, *B.* 5, 624). Schmelzp.: 124° (MICHAELIS, *B.* 8, 1314). Siedep.: 306—307° (i. D.) (GRAEBE, *A.* 167, 158). Dampfdichte = r. = 6,22) (WILLIAMS). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem leicht in heifsem. Zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Toluol enanthren $C_{14}H_{10}$ (GRAEBE, *B.* 6, 126). Giebt bei der Oxydation mit Chrom- ıisch Bittermandelöl und Benzoësäure; geht beim Erhitzen mit conc. Jodwasser- e auf 150° in Dibenzyl über (LIMPRICHT, SCHWANERT.) Stilben verbindet sich iit Brom; giefst man Brom in eine Lösung von Stilben, in (wasserhaltigem?) Aether, ehen, neben Stilbenbromid, Bromstilben und Oxytoliden $C_{14}H_{10}O_2$ (s. Benzil) CHT, SCHWANERT, *A.* 153, 121). — Eine alkoholische Lösung von Stilben nimmt wärmen mit Eisenchlorid eine rothe Färbung an (KADE, *J. pr.* [2] 19, 467).
.rylchloridstilben $C_{14}H_{12}.C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 70—71° ıANN, PALM, *B.* 8, 378).

lorstilben $C_{14}H_{11}Cl = C_6H_5.CCl:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von hlorid mit alkoholischem Kali (LAURENT). Beim Behandeln von Desoxybenzoïn).$CH_2.C_6H_5$ mit PCl_5 (ZININ, *A.* 149, 375). — Unzersetzt flüchtiges Oel. Wird von amalgam in Stilben übergeführt; giebt mit alkoholischem Kali Tolan $C_{14}H_{10}$.
hlorstilben $C_{14}H_{10}Cl_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor nolzenes Dibenzyl (KADE). — Seideglänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: eicht löslich in warmem Alkohol oder Aether.
lbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$ — s. Dibenzyl S. 1243.
hlorstilben $C_{14}H_{10}Cl_2$ — s. Tolan $C_{14}H_{10}$.
chlorstilben $C_{14}H_9Cl_3$ — s. Tolan $C_{14}H_{10}$.
.orstilbenchlorid $C_{14}H_{11}Cl_3$ — s. S. 1243.

mstilben $C_{14}H_{11}Br = C_6H_5.CBr:CH.C_6H_5$. *Darstellung.* Bei der Destillation von omid $C_{14}H_{12}.Br_2$ oder beim Behandeln desselben mit alkoholischem Kali; wird auch als dukt bei der Bereitung von Stilbenbromid erhalten (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, Säulen. Schmelzp.: 25° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 72). Verbindet sich nit Brom. Wird von Natriumamalgam in Stilben übergeführt. Liefert beim . mit Silberacetat das Acetat $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)$, mit alkoholischem Kali: Tolan $C_{14}H_{10}$ m Erhitzen mit Wasser auf 180°: Desoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$.
romstilben $C_{14}H_{10}Br_2$ — s. Tolan $C_{14}H_{10}$.
benbromid $C_{14}H_{12}Br_2$ — **Bromstilbenbromid** $C_{14}H_{11}Br_3$ — s. Dibenzyl S. 1244.

Dinitrostilben $C_{14}H_{10}(NO_2)_2 = [C_6H_4(NO_2).CH]_2$. *Darstellung.* Man vermischt warme alkoholische Lösung von Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2),CH_2Cl$ mit überschüssiger Kalilauge und krystallisirt die hierbei ausgefällten Flocken aus Nitrobenzol um. $2C_6H_4(NO_2)CH_2Cl = [C_6H_4(NO_2).CH]_2 + 2HCl$ (STRAKOSCH, *B.* 6, 328). — Gelbe, grünschimmernde Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Sublimirt in gelben Blättern. Sehr wenig löslich in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol, ziemlich löslich in Nitrobenzol und heifsem Eisessig.

Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O_2$. *Bildung.* Bei tropfenweisem Zusatz von je 7 g rauchender Salpetersäure zu einer stark gekühlten Lösung von je 1 g Stilben in 26 g Aether (LORENZ, *B.* 7, 1097). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 170° oder mit Salzsäure auf 150° in Benzoësäure, Nitrobenzol, Stickoxyd und eine in Nadeln krystallisirende stickstofffreie Substanz (LORENZ, BLUMENTHAL, *B.* 8, 1050).

Kocht man die Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O_2$ mit Alkohol, so löst sie sich schliefslich und aus der Lösung krystallisiren gelbe, seideglänzende Nadeln einer Verbindung $C_{28}H_{22}N_3O_4$. Dieselbe schmilzt bei 57—73° (je nach dem die Zersetzung durch Kochen mit Holzgeist, Weingeist, Propyl- oder Isobutylalkohol bewirkt wurde). Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Nitroamidostilben $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.C_6H_4(NH_2)$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium (STRAKOSCH, *B.* 6, 329). — Purpurrothe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 229—230°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht löslich in heifsem Nitrobenzol. — $C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Zerfällt in der Wärme, und mit Wasser in Berührung, in HCl und freies Nitroamidostilben.

Diamidostilben $C_{14}H_{14}N_2 = [C_6H_4(NH_2).CH]_2$. *Darstellung.* Beim Erhitzen von Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium, im Rohr, auf 100° (STRAKOSCH). — Glänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 170°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, leicht in Alkohol. — $C_{14}H_{14}N_2.2HCl$. Grofse Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Stilbendisulfonsäure $C_{14}H_{10}(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Stilben in Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 335). — Syrup. Die Salze sind alle leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{14}H_{10}S_2O_6 + 2H_2O$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Alkohol als amorpher Niederschlag ausgefällt.

2. **Diphenyläthylen** $(C_6H_5)_2.C:CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenylchloräthan $(C_6H_5)_2.CH.CH_2Cl$ mit alkoholischer Kalilauge (HEPP, *B.* 7, 1409). Entsteht, neben einem oberhalb 350° siedenden Körper, beim Behandeln eines Gemenges von Dibromäthylen $CH_2:CBr_2$ und Benzol mit Chloraluminium (DEMOLE, *B.* 12, 2245). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 277° (H.). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht ein Reduktionsprodukt. Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom; die Additionsprodukte sind aber unbeständig und zerfallen leicht in Haloïdsäure und Substitutionsprodukte des Diphenyläthylens.

Diphenyldichloräthylen $C_{14}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5)_2.C:CCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Diphenyläthylen und destilliren des Produktes $(C_{14}H_{12}.Cl_2)$(HEPP). Bei der trockenen Destillation oder beim Kochen von Diphenyltrichloräthan mit alkoholischer Kalilösung (BAEYER, *B.* 6, 223). — Grofse, fehr flache, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, wenig in Alkohol und Benzol (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6. 987).

Dichlordiphenyläthylen $C_{14}H_{10}Cl_2 = (C_6H_4Cl)_2.C:CH_2$. *Darstellung.* Bei der Destillation von Dichlordiphenyläthylchlorid $(C_6H_4Cl)_2.CH.CH_2Cl$ (HEPP, *B.* 7, 1419). — Flüssig. Siedep.: 280—285°. Schwer oxydirbar. Verbindet sich langsam mit Brom.

Dichlordiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_4 = (C_6H_4Cl)_2.C:CCl_2$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen von Dichlordiphenyltrichloräthan mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, *B.* 7, 1180). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°.

Diphenylbromäthylen $C_{14}H_{11}Br = (C_6H_5)_2.C:CHBr$. *Darstellung.* Eine Lösung von Diphenyläthylen in CS_2 absorbirt 1 Mol. Brom; die Lösung entwickelt sehr bald HBr und hält dann Diphenylbromäthylen (HEPP). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 50°. Siedet oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Aceton. Verbindet sich nicht mit Brom. Wird von Chromsäuregemisch äufserst schwer angegriffen.

Diphenyldibromäthylen $C_{14}H_{10}Br_2 = (C_6H_5)_2.C:CBr_2$. *Darstellung.* Beim Kochen von Diphenyltribromäthan mit alkoholischem Kali (GOLDSCHMIEDT). — Lange Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 83°. Siedet unter schwacher Zersetzung oberhalb

ı CS_2, $CHCl_3$, Aether, weniger leicht in Alkohol und Benzol. Verbindet 140°, nicht mit Brom.

›henyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_2Br_2 = (C_6H_4Br)_2.C:CCl_2$. *Darstellung.* Durch romdiphenyltrichloräthan $(C_6H_4Br)_2.CH.CCl_3$ mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in heifsem , CS_2, $CHCl_3$.

nyläthylen (?) $(C_{14}H_{12})$ x. *Bildung.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, ithylen, beim Kochen von Diphenylchloräthan mit alkoholischer Kalilauge 112). — Kleine Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 190°. Sehr schwer ol und Aether. Verbindet sich nicht mit Brom.

ıhydrür — siehe Anthracen.

›lyläthylen $C_{15}H_{14} = C_6H_5.CH:CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim nzyl-p-Tolylcarbinol $C_{15}H_{15}.OH$ mit verd. Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, ›IANN, *B.* 14, 1646). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 117°. t. Nicht leicht löslich in Alkohol, aber sehr leicht in Aether, $CHCl_3$,

erstoffe $C_{16}H_{16}$.

ıylen $(CH_3.C_6H_4)_2.C:CH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ditolyl-$I_7)_2.CH.CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali (HEPP, *B.* 7, 1413). — Oel. 05°. Wird von Chromsäuregemisch in Ditolylketon $CO(C_6H_4.CH_3)_2$) übergeführt. Absorbirt 1 Mol. Brom; das gebildete Additionsprodukt ort in HBr und Ditolylbromäthylen.

hloräthylen $C_{16}H_{14}Cl_2 = (CH_3.C_6H_4)_2.C:CCl_2$. *Bildung.* Beim Kochen loräthan mit alkoholischem Kali (O. FISCHER, *B.* 7, 1191). — Lange, sehr n. Schmelzp.: 92°. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in 2 Thln. Aether Alkohol.

tilben $CH_3.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation äthan für sich oder von Ditolyltrichloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CCl_3$ mit ›SCHMIEDT, HEPP, *B.* 6, 1504). — Blättchen. Schmilzt bei 176—177°, ı Erweichen. Destillirt oberhalb 300°. Leicht löslich in kochendem Alund Aether, aber weniger als Stilben. Giebt bei der Oxydation mit etersäure p-Toluylsäure und mit Chromsäuregemisch Terephtalsäure.

$_6H_{16}.Br_2$. Wird durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Dime-, erhalten (G., H.). — Sehr kleine glänzende Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: ınt sich vor dem Schmelzen. Sehr wenig löslich in Aether und kochendem nehr in CS_2, ziemlich leicht in kochendem Xylol. Zerfällt beim Erhitzen m Kali in HBr und Ditolylacetylen $C_{16}H_{14}$.

hracenhydrür $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_2H_5)\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von ıol. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C(C_2H_5)OH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. ›EBERMANN, *B.* 13, 1600; 14, 457). — Zähes Oel. Siedep.: 320° (cor.); spec. 18°. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersersetzt. Fluorescirt stark Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Liefert n durch ein glühendes Rohr Anthracen und bei anhaltender Oxydation Salpeteräure Anthrachinon. Mit CrO_3 und Essigsäure entsteht erst Aethyl-dann Anthrachinon. Salpetersäure erzeugt Aethylanthrahydrürnitrit und on.

ırahydrürnitrit $C_{16}H_{13}N_3O_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)NO_2\\C(NO_2)_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* 1 Thl. Aethylanthracenhydrür in 3 Vol. Eisessig wird allmählich und unter Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) versetzt und die nach 24 Stunden aus-stalle abfiltrirt und wie Hydroanthracennitrit (S. 1263) gereinigt (LIEBERMANN, .4, 473). — Grofse Krystalle. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 130°. im Kochen mit Eisessig unter Bildung von Anthrachinon, Aethyloxan-l Stickstoff. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol auf 120° Aethylnitroso-140° Aethyloxanthranol (S. Oxyketone). Wird von verdünnter Natron-ndert.

osoanthron $C_{16}H_{13}NO_2 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)NO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Man ›thylanthrahydrürnitrit mit 6 Thln. Alkohol auf 120° (LIEBERMANN, LANDS-

HOFF). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 135°. Destillirt unzersetzt. Unlösl... Alkalien.

Aethylnitroanthron $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_4\langle{C(C_2H_5)NO_2 \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* ... sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Aethylanthrahydrürnitrits. Man fällt ... mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (L., L.). — Kry... Schmelzp.: 102°. Verhält sich gegen Natronlauge und Alkohol (bei 140°) wie Ae... anthrahydrürnitrit.

4. **Pyrenhexahydrür** — s. Pyren $C_{16}H_{10}$.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{20}$.

1. **Tetramethyl-m-Stilben** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei Destillation von m-Dixylchloräthan ($[CH_3]_2.C_6H_3)_2CH.CH_2Cl$ (erhalten aus m-Xylol, Di... äther und Schwefelsäure) (HEPP, *B.* 7, 1416). — Glänzende Krystallsplitter (aus Al... Schmelzp.: 105—106°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in kochendem ... kohol, etwas leichter in Aether und CS_2. Giebt beim Kochen mit verd. Salpete... Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$. Verbindet sich direkt mit Brom.

2. **Tetramethyl-p-Stilben** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Be... Destillation von p-Dixylchloräthan (erhalten aus p-Xylol, Dichloräther und ... (HEPP). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Destillirt unz... In Lösungsmitteln weniger löslich als Tetramethyl-m-Stilben.

3. **Diäthylstilben** $C_2H_5.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Desti... von Diäthylphenylchloräthan $(C_2H_5.C_6H_4)_2.CH.CH_2Cl$ (erhalten aus Aethylbenzol, D... äther und H_2SO_4) (HEPP, *B.* 7, 1414). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Al... Schmelzp.: 134,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 und Aether. ... beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Terephtalsäure. Nimmt direkt (1 ... Brom auf.

4. **Isobutylanthracenhydrür** $C_{14}H_{10}(H.C_4H_9)$. *Darstellung.* Durch Koch... Isobutyloxanthranol mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,27) (LIEBERMANN, WALDER, ... 462). — Dickflüssiges, stark fluorescirendes Oel. Giebt beim Ueberleiten über glü... Bimsstein Anthracen. Wird von CrO_3 und Essigsäure, in der Kälte, zu Isobuty... thranol und beim Kochen quantitativ zu Anthrachinon oxydirt,

7. Isoamylanthracenhydrür $C_{19}H_{22} = C_{14}H_{10}(H.C_5H_{11})$. *Bildung.* Beim Koch... Isoamyloxanthranol $C_6H_4\langle{CO \atop C(C_5H_{11})(OH)}\rangle C_6H_4$ mit Jodwasserstoffsäure und P... (LIEBERMANN, *B.* 13, 1600). — Oel. Siedet unter Zersetzung und Rückbildu... Anthracen gegen 350°; siedet unzersetzt bei 291—292° bei 570 mm. Spec. Gew. = ... bei 18° (LANDSBERG, LANDSHOFF, *B.* 14, 457). Verhält sich ganz wie Aethylant... hydrür $C_{16}H_{16}$.

8. Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{32}$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cholsäu... Zinkstaub wird ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen $C_{24}H_{32}$ erhalten, das von 21... überdestillirt (DESTREM, *Bl.* 33, 317).

XXXV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18}.

Entzieht man den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-16} zwei Atome Wasserstoff, so ... man entweder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Derivate des Acetylens oder d... Seitenkette schliefst sich wieder zu einem Benzolring und man erhält dem Na... ähnliche Kohlenwasserstoffe.

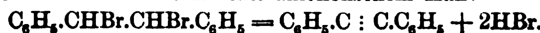

$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$
Stilben


$C_6H_5.C\vdots C.C_6H_5$
Tolan.


$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$
Benzyltoluol

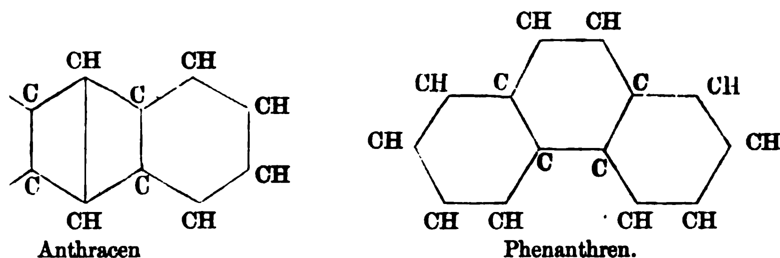

$C_6H_4\langle{CH \atop CH}\rangle C_6H_4$
Anthracen.

Die Bildung von Tolan aus Stilben erfolgt wie jene von Acetylen aus A... d. h. man behandelt das Stilbenbromid mit alkoholischem Kali:


$$C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5 = C_6H_5.C:C.C_6H_5 + 2HBr.$$

Tolan besitzt natürlich das Vermögen direkt 4 Atome Brom aufzunehmen. lung von Benzyltoluol in Anthracen oder von Dibenzyl in Phenanthren wird Erhitzen bewirkt, wie denn die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18} überhaupt in höherer Temperatur (bei der trocknen Destillation von Steinkohlen, harz- u. s. w.) entstehen.

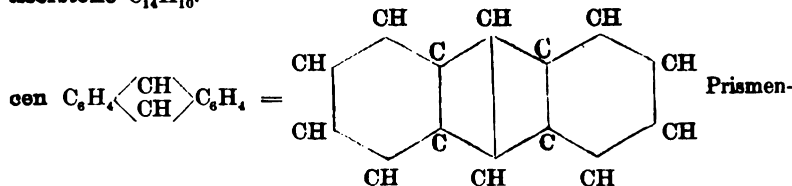
ımmenwachsen der drei Benzolringe kann in der Weise erfolgen, dass der ch an die zwei äufsersten Kohlenstoffatome des zweiten Ringes anschliefst oder ersten Benzolringe näher gelagerte. Dem ersten Falle entspricht das An- zweiten das Phenanthren.



Anthracen Phenanthren.

stitution der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ (Anthracen und ist im Folgenden ausführlich erörtert. Sehr auffallend unterscheiden sich ch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxydationsmittel. Phenanthren leicht eine Monosulfonsäure liefert und ebenso ein Mononitro- durch Reduktion in eine Amidoverbindung übergeht, giebt Anthracen mit eine Disulfonsäure. Mit Salpetersäure entsteht kein Mononitroderivat, Anthracen wird sofort oxydirt. Phenanthren liefert mit Chlor und Brom nig beständige Additionsprodukte, die aber leicht in Haloïdsäure und produkte zerfallen. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Anthracen, chst die beiden Wasserstoffatome im mittleren Benzolring ersetzt. Die Substitutionsprodukte verlieren bei der Oxydation aber das Haloïd und ıchinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H_4$. Auch bei der Oxydation, sowohl von Anthracen, ınanthren, werden zunächst die Wasserstoffatome des mittleren Benzol- riffen. Aus Anthracen entsteht das Diketon Antrachinon und aus Phenan- st ein Chinon $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C_2O_2$ und dann Diphensäure $HCO_2.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$.

ısserstoffe $C_{14}H_{10}$.



Anthracens: WEGSCHEIDER, *M.* 1? 918. — *Literatur:* AUERBACH. Das 2. Aufl. Braunschweig, 1880.

ι. Bei der trockenen Destillation organischer Verbindungen, daher im Stein- beim Durchleiten der Dämpfe von Carbüren C_nH_{2n+2} (Petroleum) (LETNY, 1, 1210), von Braunkohlentheer (LIEBERMANN, BURG, *B.* 11, 723), Fichten- ITERBERG, *B.* 11, 1222), Terpentinöl (SCHULTZ, *B.* 7, 113) durch eine hre; beim Durchleiten von Toluol, Benzol mit Aethylen oder Styrol mit ch eine glühende Röhre (BERTHELOT, *A.* 142, 254). Aus o-Benzyltoluol C_6H_5. [, beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 6, 754), oder ɜiten durch ein glühendes Rohr (DORP, *A.* 169, 216). — Beim Erhitzen von mit Wasser auf 180° und Destilliren des Produktes (LIMPRICHT, *A.* 139, ɜi entsteht zunächst ein Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$ (= $2C_6H_5.CH_2Cl - HCl$), welches llation in Benzyltoluol und hochsiedende Kohlenwasserstoffe zerfällt. Diese stoffe zersetzen sich bei der Destillation in Anthracen und Toluol (ZINCKE, *B.* steht, neben Toluol, beim Behandeln von Benzylchlorid mit Aluminiumchlorid DGKINSON, *Soc.* 37, 726). $3C_7H_7Cl = C_{14}H_{10} + C_7H$ [illegible] Destilla-

tion von Benzylphenol mit P_2O_5. $2C_6H_5.CH_2.C_6H_4(OH) = C_{14}H_{10} + C_6H_6 + C_6H_4(OH)_2$ + H_2O (PATERNÒ, FILETI, *B.* 6, 1202). Beim Erhitzen von o-Brombenzylbromid mit Natri[um] entsteht ein Gemenge von Anthracen und Anthracenhydrür (JACKSON, WHITE, *B.* 1965; *Am.* 2, 391). Beim Erhitzen mit Zinkstaub von Alizarin oder Purpurin (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 297), von o-Phenyltolylketon (BEHR, DORP, *B.* 7, 17).

Darstellung. Die bei der Destillation des Steinkohlentheers zuletzt übergehenden schwe[ren] Oele werden für sich destillirt. Sobald das Destillat beim Erkalten zu erstarren anfängt, w[ird] es besonders aufgefangen. Man erhält ein gelbgrünes „Schmierfett", das man destillirt und d[as] bei 340 bis oberhalb 360° getrennt auffängt. Dieser Antheil wird wiederum erhitzt und d[as] unter 350° Siedende abdestillirt. Den Retortenrückstand krystallisirt man wiederholt aus [sie]dem Xylol um und presst jedesmal das beim Erkalten auskrystallisirende Anthracen ab. D[as] wird aus Alkohol umkrystallisirt und schliefslich bei möglichst niedriger Temperatur subli[mirt] (BERTHELOT, *Bl.* 8, 232). — Darstellung im Grofsen: KOPP, *J.* 1878, 1187. — Um den h[art]näckig anhängenden gelben Farbstoff zu entfernen, kann man auch das Anthracen in B[enzol] lösen und an die Sonne stellen. Die ausgeschiedenen Krystalle liefern, nach dem Schm[elzen], vollkommen weifses Anthracen (FRITZSCHE, *J.* 1868, 404). — Durch Waschen mit Ligroïn, C[S₂] nach ZEIDLER (*A.* 191, 288) am besten mit Essigäther, können dem Rohanthracen die B[ei]mengungen entzogen werden. Das mit Essigäther gewaschene Produkt wird mit Eisessig b[e]handelt, wobei ein sehr schwer löslicher Antheil zurück bleibt und reines Anthracen aus d[er] Lösung krystallisirt (ZEIDLER, *J.* 1875, 403). — Zur raschen Gewinnung reinen Anthra[cens] stellt man aus (reinem) Anthrachinon Dihydroanthranol $C_{14}H_{11}(OH)$ dar und zerlegt dies d[urch] Kochen mit Wasser u. s. w. (PERGER, *J. pr.* [2] 23, 146). — WARTHA (*B.* 3, 548) erhielt b[eim] Erhitzen von Anthracen mit Schwefel ein sehr reines Präparat.

Bestandtheile des Rohanthracens: ZEIDLER, *A.* 191, 285.

Blättchen oder monokline Tafeln (KOKSCHAROW, *J.* 1867, 601). Besitzt nur im v[oll]kommen reinem Zustande eine violette Fluorescenz; die kleinste Menge von beigemengt[em] gelben Chrysogen hebt die Fluorescenz auf. Wandelt sich beim Stehen in einer Benz[ol]lösung, an der Sonne, in Paraanthracen um. Schmelzp.: 213°; siedet etwas oberhalb 3[60°] (GRAEBE, LIEBERMANN). Von Oxydationsmitteln (CrO_3) wird Anthracen in Anthr[a]chinon übergeführt. Chlor und Brom lagern sich erst an das Anthracen direkt an u[nd] bilden dann Substitutionsprodukte. Jodderivate des Anthracens sind nicht bekannt; b[eim] Behandeln von Anthracen mit Jod und Quecksilberoxyd entsteht Anthrachinon (ZEIDLER, *J.* 1875, 403). Auch die Darstellung von Nitroderivaten gelingt nicht, die Salpetersäure wirkt blos oxydirend und erzeugt Anthrachinon. N_2O_3 in eine essigsaure Anthracenlösung geleitet erzeugt Salpetersäureanthracen und mit NO_2 entsteht Untersalpetersäureanthracen. Beim Kochen von Anthracen mit mäfsig starker Salpetersäure wird Dinitroanthrachin[on] (FRITZSCHE's Reaktiv) gebildet. Von Natriumamalgam wird Anthracen in Anthrac[en]hydrür $C_{14}H_{12}$ übergeführt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor e[nt]steht Anthracenhydrür und dann Anthracenhexahydrür. Erhitzt man Anthracen mit [.] Thln. Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 280°, so erhält man Toluol, neben we[nig] Anthracenhydrür. Nimmt man 100 Thle. Jodwasserstoffsäure, so wird hauptsächlich d[er] Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{20}$ gebildet, neben einem halbfesten Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{44}$ (der noch nicht bei 360° siedet und einer kleinen Menge Heptan C_7H_{16} (BERTHELOT). — In conc. Schwefelsäure löst sich Anthracen unter Bildung von Disulfonsäuren.

Löslichkeit des Anthracens. Es lösen bei 15° 100 Thle.:

Alkohol (spec. Gew. = 0,800)	0,591	Thle.	Schwefelkohlenstoff	1,478	Thle.	Anthr[acen]
„ „ „ = 0,830)	0,491	„	Eisessig	0,444	„	„
„ „ „ = 0,840)	0,460	„	Benzol	1,661	„	„
Aether	1,175	„	Ligroïn	0,394	„	„
Chloroform	1,736	„				

(VERSMANN, *J.* 1874, 423)

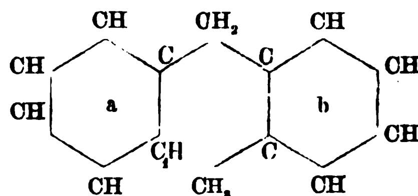
100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 16° . . . 0,076 Thle.
„ „ „ „ „ „ Siedehitze 0,83 „
100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° . . 0,92 Thle.
„ „ „ „ „ Siedehitze 12,94 „

(BECHI, *B.* 12, 1978).

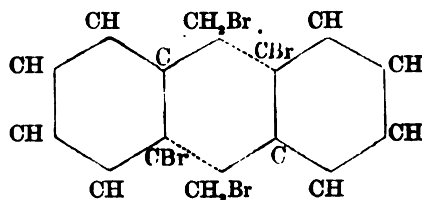
Fluorescenz der Anthracenderivate. Diejenigen Derivate fluoresciren, welchen die Gruppe $\langle{}^{CM}_{CM}\rangle$ vorkommt, wo M ein einwerthiges Element oder eine werthige Gruppe bedeutet. Derivate mit der Gruppe $\langle{}^{CO}_{CO}\rangle$ oder mit $C_6H_4 \lt{}^{C(OH)}_{C(}$ fluoresciren nicht (LIEBERMANN, *B.* 13, 913).

Absorptionsspektrum der Anthracenlösungen: HARTLEY, *Soc.* 39, 162.

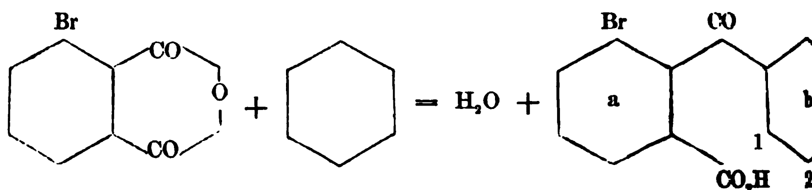
ung des Anthracens. Man stellt Antrachinon dar (siehe quant. Be-
rhitzt dasselbe mit rauchender Schwefelsäure und schmilzt das Baryumsalz
ıondisulfonsäure mit Kali. Hierdurch wird Alizarin gebildet (LIEBERMANN,
ı. 162, 326). — Charakteristisch für das Anthracen sind seine Verbindungen
ıre und mit Dinitroanthrachinon (s. dieses).
tative Bestimmung. 1 g Rohanthracen wird im Kölbchen, am Kühler,
Eisessig aufgekocht und dann tropfenweise, innerhalb zweier Stunden, und
ırendem Kochen, eine Lösung von 15 g CrO_3 in 10 ccm Eisessig und 10
zugesetzt. Ist alle Chromsäure eingetragen, so kocht man noch 2 Stunden
? Stunden stehen, gießt 400 ccm Wasser hinzu, lässt 3 Stunden stehen und
ıtrachinon ab. Dasselbe wird erst mit reinem Wasser, dann mit kochendem,
lischem und zuletzt mit reinem, heißem, Wasser gewaschen. Nun spritzt
ırachinon in eine kleine Schale, trocknet es bei 100° und digerirt es 10 Min.
r zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure (von 68° Baumé) bei 100°.
wird in eine flache Schale gestellt und bleibt, behufs Wasseranziehung, 12
einem feuchten Orte stehen. Dann gießt man 200 ccm kaltes Wasser hinzu,
ntrachinon ab, wäscht es wieder mit reinem, dann mit kalihaltigem und
ieder mit reinem Wasser, spritzt es in eine Schale, trocknet bei 100° und
dem Wägen wird das Antrachinon durch Erhitzen verflüchtigt und die
kgewogen. 1 Mol. Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ entspricht 1 Mol. Anthracen
UCIUS, BRÜNING, *Fr.* 16, 61).
mung des Anthracens im Steinkohlentheer: NICOL, *Fr.* 14, 318.
tution des Anthracens. Die drei Kohlenwasserstoffe Benzol C_6H_6, Naphtalin
ınthracen $C_{14}H_{12}$ unterscheiden sich, in ihrer Zusammensetzung, um nC_4H_2.
lem Benzol analoge Naphtalin als eine Aneinanderlagerung von 2 aromatischen
ısecken) erscheint, so ist die einfachste Annahme, sich das Anthracen als eine
von drei Sechsecken zu denken. In seinem chemischen Verhalten zeigt das
n der That, eine große Uebereinstimmung mit dem Benzol und namentlich
phtalin. — Das Zusammenwachsen der 3 Sechsecke kann symmetrisch (An-
unsymmetrisch (Phenanthren) erfolgen. Dass im Anthracen die Lagerung
offatome eine symmetrische ist, d. h. dass die, die beiden Sechsecke zu-
nden, zwei Kohlenstoffatome in der o-Stellung zu jedem Sechsecke sich be-
aus der Bildungsweise des Anthracens und namentlich des Anthrachinons.
yltoluol geht, in der Hitze, unter Wasserstoffverlust in das Anthracen über:



iert das Sechseck a ein Atom Wasserstoff bei 1 und ein Atom Wasserstoff aus
ungsgruppe CH_2; das Sechseck b verliert zwei Wasserstoffatome aus der
CH_3.
Mol. o-Brombenzylbromid führt die Elimination aller Bromatome und zweier
tome zum Anthracen:

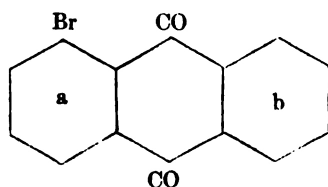


ıtalsäureanhydrid kann man, durch Behandeln mit Benzol und Chloraluminium,
lbenzoësäure darstellen:

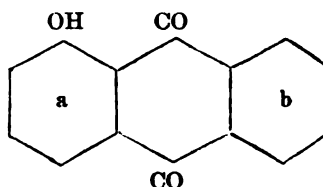


In der Bromphtalsäure und also in der Brombenzoylbenzoësäure befinden sich m die Gruppen CO und CO_2H in der o-Stellung zu einander. Erhitzt man die Bromb benzoësäure mit Vitriolöl auf 180°, so entsteht Bromanthrachinon $C_{14}H_7BrO_2$ und nun zu beweisen, dass das austretende Molekül Wasser gebildet wird aus dem Hy der Carboxylgruppe in a und dem Wasserstoffatome 1 in b.

Das erhaltene Bromanthrachinon giebt beim Erhitzen mit Aetzkali (Er Oxyanthrachinon und dieses, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure MANN, *B.* 12, 2126).



Bromanthrachinon



Oxyanthrachinon

Bei der Oxydation von Oxyanthrachinon wird das Sechseck a zerstört, denn i gegengesetzten Falle müsste, bei der Oxydation, Oxyphtalsäure gebildet werden. ist aber bewiesen, dass im Oxyanthrachinon beide CO-Gruppen in der o-Stellung, im eck b, enthalten sind. Da nun Anthrachinon durch Auswechslung seines Sau gegen 2 Atome Wasserstoff (durch Glühen mit Zinkstaub) in Anthracen über werden kann, so ergiebt sich aus der Constitution des Anthrachinons auch je Anthracens.

Paraanthracen. *Darstellung.* Man stellt eine kaltgesättigte Lösung von Anthr die Sonne und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Benzol (FRI *Z.* 1867, 290). — Kleine prismatische Krystalle. Schmilzt bei 244° (GRAEBE, LIEBE und geht dabei in gewöhnliches Anthracen über. Sehr schwer löslich in Alkohol, und Benzol. Viel beständiger als Anthracen. Wird von Brom (bei 100°) und wöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich leicht in rauchender Salpet und wandelt sich, beim Erwärmen damit, in Anthracen und Anthrachinon um. beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure wird allmählich Anthrachinon gebildet. Ve sich nicht mit Pikrinsäure (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 248).

Additionsprodukte des Anthracens. Pikrinsaures Anthracen $C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Man trägt Anthracen in eine bei 30—40° gesättigte alko Pikrinsäurelösung ein (BERTHELOT, *Bl.* 7, 34). — Rubinrothe, sehr glänzende Nadeln. Sc 138° (GRAEBE). Wird durch viel Alkohol in seine Bestandtheile zerlegt. Leicht löslich in

Trinitroanilinanthracen $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ .Rothe Nadeln. Schmelzp.: 16 (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Anthracenhydrür $C_{14}H_{12}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anthracen mit I beim Behandeln einer alkoholischen Anthracenlösung mit Natriumamalgam (C LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 265). — Lässt sich am leichtesten darstellen durch einst Kochen von 20 g Anthrachinon mit 80 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) weifsem Phosphor (TOPF, LIEBERMANN, *B.* 9, 1201). — Grofse, monokline Taf Alkohol). Schmelzp.: 106—108°; Siedep.: 313° (GRAEBE). Sublimirt in Nadeln. durch ein glühendes Rohr geleitet, in Anthracen und Wasserstoff. Riecht, name der Wärme, eigenthümlich. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Sehr leicht mit Wasserdämpfen. Das feste Anthracenhydrür fluorescirt nicht, die Lösungen aber eine blaue Fluorescenz. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Wird von säuregemisch zu Anthrachinon oxydirt. Mit trocknem Brom entsteht Dibroman Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entweicht SO_2, während zugleich A regenerirt wird. Eine Anthracenhydrürsulfonsäure kann auf indirektem Wege

Liefert mit conc. Salpetersäure Hydroanthracennitrit und dann Dinitro-

ıracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$. *Darstellung.* Man erhitzt 3 Thle. Anthracenhydrür amorphem Phosphor und 15 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) 10—12 Stunden 200—220° (GRAEBE, LIEBERMANN, *Spl.* 7, 273). — Blättchen. Schmelzp.: 63°; :90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, durch eine Röhre geleitet, in Anthracen und Wasserstoff. Ist gegen Salpetersäure viel er als Anthracenhydrür.

hracenchlorid $C_{14}H_{10}Cl_2$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalt Lösung von Anthracen in CS_2. (PERKIN, *Bl.* 27, 465). — Nadeln (aus Benzol). slich in Benzol, CS_2, Alkohol, Aether. Sehr unbeständig; verliert schon bei ge- r Temperatur HCl und geht in Chloranthracen über. (ANDERSON, *A.* 122, 306.)
ranthracen $C_{14}H_9Cl$. Lange goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103° Sehr leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol. Giebt mit Pikrinsäure eine in othen Nadeln krystallisirende Verbindung.
loranthracen $C_{14}H_8Cl_2$. *Bildung.* Durch längeres Stehen von Chloranthracen Chloratmosphäre, bei gewöhnlicher Temperatur (LAURENT, *A.* 34, 294); beim ı von Anthracen mit Chlor bei 100° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 282.) — :lbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 209° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 137). slich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Bleibt beim Kochen mit alko- Kali unverändert. Wird von Oxydationsmitteln in Anthrachinon übergeführt.

ıloranthracendichlorid $C_{14}H_8Cl_2.Cl_2 = C_6H_4\langle{CCl_2 \atop CCl_2}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Beim von Chlor in eine Chloroformlösung von Anthracen entsteht zunächst Dichloranthracen $C_{14}H_8Cl_4$ (SCHWARZER, *B.* 10, 377). — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: °. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen auf 170°, in HCl und Tri- racen. Liefert beim Behandeln mit Vitriolöl, beim Kochen mit alkoholischen · beim Erhitzen mit Wasser im Rohr nur Anthrachinon.

ıloranthracentetrachloride $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$. 1. α-Tetrachlorid. *Darstellung:* haltendes Behandeln von Anthracen mit Chlor erst in der Kälte und dann bei 230°. *B.* 11, 174). — Hellgelbe, miskroskopische Krystallkörner. Schmilzt unter Zer- bei 141—145°. Leicht löslich in Benzol und Aether, weniger in Alkohol und Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Tetrachloranthracen.
Dichloranthracentetrachlorid. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitroso- mit PCl_5 auf 180° (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1588). — Nadeln (aus enzol). Schmelzp.: 205—207°. Die alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Zerfällt ıolischem Kali in HCl und Tetrachloranthracen.
hloranthracen $C_{14}H_7Cl_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dichloranthracen- mit alkoholischem Kali (SCHWARZER, *B.* 10, 378). — Lange, gelbe Nadeln (aus Schmelzp.: 162—163°. Die alkoholische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. ı kochender Salpetersäure äußerst langsam angegriffen.
:h Erhitzen von Antrachinon mit PCl_5 erhielten GRAEBE und LIEBERMANN (*A.* ein Trichloranthracen, das in gelben Nadeln krystallisirte, unzersetzt subli- d sich schwer in Alkohol und Aether, aber leicht in Benzol löste.

achloranthracen $C_{14}H_6Cl_4$. 1. α-Tetrachloranthracen. *Darstellung.* Durch ı von Dichloranthracentetrachlorid mit alkoholischem Kali (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 3). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Wenig löslich in Alkohol, etwas r in heißem Benzol, kaum in kaltem. Wird von Salpetersäure zu Dichloranthra- ydirt.
etrachloranthracen. *Darstellung.* Durch Kochen von β-Dichloranthracentetra- it alkoholischem Kali (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1589). — Gelbe Nadeln ssig). Schmelzp.: 152°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Giebt beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure ein krystallisirtes Dichlor- non.
achloranthracen $C_{14}H_4Cl_6$. *Darstellung.* Man behandelt Anthracen mit Chlor, vart von Antimonchlorid (BOLAS, *J.* 1873, 392; DIEHL). — Sublimirt in langen, adeln. Schmilzt unzersetzt bei 320—330° (D.) Unlöslich in Alkohol, Aether, kaltem Benzol, leichter löslich in heißem Benzol und $CHCl_3$, am leichtesten in Nitrobenzol. Wird von Salpetersäure und alkoholischem Kali nicht angegriffen. der Oxydation mit Chromsäuregemisch Tetrachloranthrachinon.
tachloranthracen $C_{14}H_3Cl_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{14}H_6Cl_4.Cl_4$ mit 260° (DIEHL). — Sublimirt in kleinen, gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 350°.

Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig; ziemlich löslich in heißem Toluol CHCl$_3$, leichter in Nitrobenzol und Ligroïn. Wird von rauchender Salpetersäure schwer angegriffen.

Oktochloranthracen $C_{14}H_2Cl_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von gechlortem An cen mit $SbCl_5$ auf 275—280. (DIEHL). — Sublimirt in federartigen Krystallen. Sch nicht bei 350°. Löst sich nur etwas in Nitrobenzol, CS_2 und Ligroïn.

Beim Erhitzen der gechlorten Anthracene mit $SbCl_5$ auf 280—300° werden nur Perc benzol und CCl_4 erhalten (RUOFF, *B.* 9, 1488).

Anthracenbromid $C_{14}H_{10}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in ei 0° abgekühlte Lösung von Anthracen in CS_2 (PERKIN, *Bl.* 27, 464). — Kleine, farblose, zende Krystalle. Wenig löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Zerfällt sehr leicht in und Bromanthracen.

Bromanthracen $C_{14}H_9Br$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Bromides $C_{14}H$ (PERKIN). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Löslich in Benzol, CS_2 und essig, weniger in Alkohol. Giebt mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung.

Dibromanthracen $C_{14}H_8Br = C_6H_4C_2Br_2.C_6H_4$. 1. α-Dibromanthracen. stellung. Durch Eintragen von (2 Mol.) Brom in eine Lösung von Anthracen in CS_2. (Gr LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 275). — Goldgelbe Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 221°. limirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem B leichter in heißem. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170°, im Anthracen, neben Aldehyd und Essigsäure. Wird von Oxydationsmitteln in An chinon übergeführt von rauchender Salpetersäure iu Nitro-, resp. Dinitroanthrachin

2. Isodibromanthracen. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthrachin Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° (MILLER, *A.* 182, 367). — Glänzende, gol Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—192°. Schwer löslich in Benzol und Al Giebt bei der Oxydation Dibromanthrachinon.

Dibromanthracenbromid $C_{14}H_8Br_2.Br_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Anthracen mit Brom (ANDERSON, *A.* 122, 304) oder besser durch Behandeln von Dibrom cen mit Brom (GRAEBE, LIEBERMANN). — Dicke, farblose Tafeln (aus Benzol). Sc unter Zersetzung bei 170—180°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und kalten I reichlicher in kochendem Benzol. Zerfällt beim Erhitzen in Brom, HBr und Tr anthracen und beim Behandeln mit alkoholischem Kali in HBr und Tetrabromantl

Tribromanthracen $C_{14}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromant bromid auf 200° (GRAEBE, LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 169°. Subli Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Verbindet sich direkt mit Brom. Gi der Oxydation Bromanthrachinon. Mit rauchender Salpetersäure entstehen Brom chinon u. a. Körper (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 979).

Tetrabromanthracen $C_{14}H_6Br_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{14}H_8Br_2$. alkoholischem Kali (ANDERSON). — Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp GRAEBE, LIEBERMANN). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und leichter in kochendem Xylol. Giebt bei der Oxydation Dibromanthrachinon; mit r der Salpetersäure entsteht Bromnitroanthrachinon.

Tetrabromanthracenbromid $C_{14}H_6Br_4.Br_4$. *Darstellung.* Tetrabromanthrace birt bei gewöhnlicher Temperatur Bromdämpfe (HAMMERSCHLAG, *B.* 10, 1212). — I (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 212°; zersetzt sich beim Erwärmen in HBr und Pentabromanthracen. Schwer löslich in Lösungsmitteln, am leichtesten der davon 1°/$_0$ aufnimmt. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Hexabrom cen zerlegt. Liefert beim Kochen mit rauchender Salpetersäure Tetrabromdinitro chinon.

Pentabromanthracen $C_{14}H_5Br_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{14}H$ auf 230° (HAMMERSCHLAG). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in . und Aether, leicht in Benzol und CS_2.

Hexabromanthracen $C_{14}H_4Br_6$. 1. α-Hexabromanthracen. *Darstellung.* Erhitzen von Dibromanthracen mit Brom und Jod (DIEHL, *B.* 11, 178). — Sublimirt gelben Flocken. Schmelzp.: 310—320°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, in heißem Benzol und $CHCl_3$. Wird von Oxydationsmitteln leicht zu Tetrabromantr (Schmelzp.: 295—300°) oxydirt.

2. Isohexabromanthracen. *Bildung.* Beim Behandeln von $C_{14}H_6Br_4$.J alkoholischem Kali (HAMMERSCHLAG). — Goldgelbe Nadeln (aus hochsiedendem I Schmilzt nicht bei 370°. Sublimirbar. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. bei der Oxydation ein Tetrabromanthrachinon, das noch nicht bei 370° schmilzt.

Heptabromanthracen $C_{14}H_3Br_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibroma mit Brom und Jod, im Rohr, auf 200° (DIEHL). — Sublimirt in gelben Nadeln. S

)°. Wenig löslich in Lösungsmitteln, mit Ausnahme von $CHCl_3$ und CS_2. ındsfähig gegen Oxydationsmittel.

›manthracen $C_{14}H_2Br_8$. *Darstellung.* Durch achttägiges Erhitzen von Heptamit Brom und Jod oberhalb 360° (DIEHL). — Sublimirt in dunkelgelben ır wenig löslich in Lösungsmitteln. Kochendes Nitrobenzol oder Anilin wenig auf.

anthracentetrabromid $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$. *Darstellung.* Man setzt Dichloranthracen Bromdämpfen aus (SCHWARZER, *B.* 10, 376). — Atlasglänzende Nadeln (aus ımelzp.: 166°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und fällt bei 190° in Brom, HBr und Dichlorbromanthracen und beim Kochen ›chem Kali in HBr und Dichlordibromanthracen.

bromanthracen $C_{14}H_7Cl_2Br$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dichlorbromid auf 180—190° (SCHWARZER, *B.* 10, 376). — Kleine, grünlichgelbe Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

dibromanthracen $C_{14}H_6Cl_2Br_2$. *Darstellung.* Aus $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$ und alkoli (SCHWARZER). — Kleine gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 251—252°. :h in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol.

rsäureanthracen $C_{14}H_{10}.HNO_2$. *Darstellung.* Man leitet in eine 20° warme, ösung von Anthracen in Eisessig, längere Zeit und in raschem Strome, salpetrige äscht den entstandenen Niederschlag mit Alkohol und krystallisirt ihn aus Benzol ıANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1585). — Nadeln oder Prismen. Schmilzt unter ; salpetriger Dämpfe bei 125°. Ziemlich leicht löslich in Benzol. Ziemlich :lich. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in Nitrosoanthron und Nitroso-

ılpetersäureanthracen $C_{14}H_{10}.N_2O_4$. *Darstellung.* Man leitet NO_2 in ein 1 Thl. Anthracen und 4 Thln. Eisessig bei 10—15° und krystallisirt den entıederschlag aus Toluol um (LIEBERMANN, LINDEMANN). Nach LEEDS (*B.* 14, ; bei dieser Reaktion, fast quantitativ, Antrachinon. — Kleine Blätter. Schmelzp.: schwer löslich in Alkohol, schwer in siedendem Benzol. Liefert beim ErAlkalien oder beim Kochen mit alkoholischer Anilinlösung Nitrosoanthron.

›anthron $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CH(NO)}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln ›säure- oder Untersalpetersäureanthracen mit Alkali (LIEBERMANN, LINDE-$H_{10}.HNO_2 = C_{14}H_9NO_2 + H_2O$. — $C_{14}H_{10}.N_2O_4 = C_{14}H_9NO_2 + HNO_2$. :h auch beim Stehen der essigsauren Mutterlauge von der Darstellung des ›anthracens aus. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Unlkalien. Sehr beständig. Liefert bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essig-:hinon. Geht durch Reduktion mit Zinn und Essigsäure in Nitrosohydranthron man der Essigsäure etwas rauchende Salzsäure zu, so erfolgt Bildung von ıd Anthracenhydrür.

›hydranthron $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{CH(OH) \atop CH(NO)}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Entsteht, ›oanthron, beim Behandeln von Salpetersäureanthracen mit Alkalien; beim ı Nitrosoanthron mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln mit Zinn und Scheidet sich beim Stehen der essigsauren Mutterlaugen von der Darstellung säureanthracens aus (LIEBERMANN, LINDEMANN). — Fleischfarbener Niedersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Giebt bei der Oxydation ı. — $Na.C_{14}H_{10}NO_2$. Lange, gelbe Nadeln. Schwer löslich in conc. Natronlauge.

romtetraimidoazoanthracen $C_{28}H_{14}Br_4N_6 = C_6H_4(C.NH)_2.C_6HBr_2.N:N.$ $H)_2.C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibromnitroanthrachinon mit n Ammoniak auf 100° (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* 14, 1335). — Sublimirt ı Nadeln. Schmelzp.: 233°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, ›r in Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

ınthracennitrit $C_{14}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4\langle{CH_2 \atop C(NO_2)_2}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* In die ›kalten gebrachte Lösung von 20 g Anthracendihydrür in 60 g kochendem Eisessig nter Abkühlung, ein Gemisch von 20 g farbloser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) essig. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Eisessig, dann mit l gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und in möglichst wenig Benzol von höchstens ıd durch Ligroïn gefällt (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 467). — Kleine, rosettenartig gruppirte Krystalle. Schmilzt unter stürmischer Entwickelung ›d bei 125°. Isomer mit Untersalpetersäureanthracen (s. oben). Löst sich beim

Kochen mit verdünnter Kalilauge gröfstentheils, mit tief gelbrother Farbe, dabei nitroanthron und Nitrosooxanthranol liefernd. Giebt mit CrO_3 und Essigsä thrachinon.

Nitrosonitroanthron $C_{14}H_8N_2O_4 = C_6H_4\langle{CO \atop C(N_2O_3)}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Is Alkali unlösliche Spaltungsprodukt des Hydroanthracennitrits durch verdünnte, l Kalilauge (LIEBERMANN, LANDSHOFF). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Sc 263°. Beständig. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon. Bei der Reduk Sn und HCl entstehen NH_3, Anthrachinon und Anthranol.

Nitrosooxanthranol $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4\langle{CO \atop C(OH)(NO)}\rangle C_6H_4$ (?) (s. Ox *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von siedender, verdünnter l auf Hydroanthracennitrirt und wird aus der alkalischen Lösung durch Säure (LIEBERMANN, LANDSHOFF). — Rothgelbe Flocken. Sehr unbeständig; zersetzt si Kochen mit Alkohol oder Eisessig. Ist in alkalischer Lösung viel beständiger. G CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon.

Dinitroanthron $C_{14}H_8N_2O_5$. *Bildung.* Scheidet sich aus der Mutterlauge Darstellung des Hydroanthracennitrits, bei längerem Stehen, aus (LIEBERMANN, HOFF). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 116°. Unlöslich in Alkalien

Anthracensulfonsäuren. Die Anthracensulfonsäuren gehen beim Koc roher Salpetersäure in Anthrachinonsulfonsäuren über (LIEBERMANN, *B.* 12, 128

Anthracensulfonsäure $C_{14}H_9(SO_3H)$. *Bildung.* Bei $^1/_2$ stündigem Koc anthrachinonsulfonsaurem Natrium $C_{14}H_7O_2(SO_3Na)$ mit Jodwasserstoffsäure (sp = 1,7) und weifsem Phosphor (LIEBERMANN, HÖRMANN, *B.* 12, 589) oder bei Kochen mit Natriumamalgam und Wasser (BISCHOF, LIEBERMANN, *B.* 13, 47) anthracensulfonsaures Natrium. Die Salze sind schwer oder unlöslich. Beim S der Säure mit Kali wird Anthrol $C_{14}H_9(OH)$ gebildet.

Salze: LIEBERMANN, HÖRMANN. — $Na.C_{14}H_9SO_3 + 4H_2O$. Kleine glitzernde Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in wässrigem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. — $2H_2O$. Beim Fällen einer kochenden Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker fäll lösliches, basisches Salz aus. Die Mutterlauge scheidet Blätter des neutralen Salzes al

GRAEBE und LIEBERMANN (*B.* 1, 187) erhielten beim Erwärmen von Anth wenig Vitriolöl auf 100° eine Anthracensulfonsäure, deren Bleisalz in gelbli Säulen krystallisirte.

Nach LINCKE (*J. pr.* [2] 11, 223) entstehen beim Erwärmen von 1 Thl. A mit 3 Thln. Vitriolöl auf 100° zwei isomere Anthracensulfonsäuren, we durch Darstellung der Bleisalze trennen lassen: erst krystallisirt das Salz der Beim Schmelzen mit Kali geben beide Monosulfonsäuren zwei isomere $C_{14}H_9(OH)$.

Die α-Anthracensulfonsäure entsteht in viel gröfserer Menge; ihre Salze sin löslich als jene der β-Säure. — Die freie Säure krystallisirt in Tafeln oder Sä löst sich in heifsem Wasser nicht viel reichlicher als in kaltem. — Das Nat bildet mikroskopische, in Wasser leicht lösliche Plättchen. — $Ba(C_{14}H_9SO_3)_2 + 6H_2O$. sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellgelbe Blättchen, sehr leicht heifsem Wasser.

β-Anthracensulfonsäure krystallisirt in langen hellgelben Säulen. — Das N salz bildet lange, gelbliche Säulen und löst sich schwer in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ Glänzende Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Säulen; se löslich in kaltem Wasser.

LIEBERMANN (*B.* 12, 592) fand die Versuche LINCKE's nicht bestätigt. I stets nur Disulfonsäuren des Anthracens.

Anthracenhydrürsulfonsäure $C_{14}H_{11}(SO_3H)$. *Darstellung.* Man kocht einig lang anthrachinonsulfonsaures Natrium mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Beim Concentriren der Lösung krystallisirt das Natriumsalz der Anthracenhydrürs (LIEBERMANN, *B.* 12, 189). — Entsteht auch beim Behandeln des Chlorürs der Ant sulfonsäure mit Natriumamalgam und Wasser (HOUL, *B.* 13, 693). — Die Säure gi Schmelzen mit Kali Anthracen und Anthracenhydrür. Beim Erhitzen mit Vitr steht eine Anthracendisulfonsäure. — $Na.C_{14}H_{11}SO_3 + H_2O$. Zolllange, asbestartig Mäfsig löslich in kaltem Wasser. Löslich in verdünnter, siedender Natronlauge (Unters Trennung von anthracensulfonsaurem Natrium) (HOUL). — Das Calciumsalz $Ca.\bar{A}_2$ und Barytumsalz $Ba.\bar{A}_2$ (bei 180°) sind unlösliche Niederschläge.

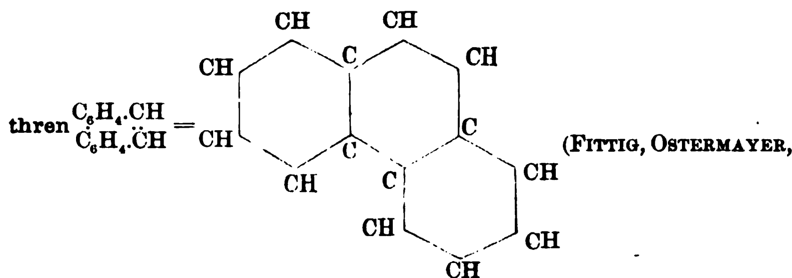
Anthracendisulfonsäuren $C_{14}H_8(SO_3H)_2$. Beim Erwärmen von Anthr Vitriolöl entstehen 2 isomere Disulfonsäuren. In niederer Temperatur entsteht v

elche in Chrysazin (Dioxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_4$ übergeführt werden kann, 'emperatur entsteht mehr β-Säure, die sich in Anthrarufin $C_{14}H_8O_4$ über-

e. *Darstellung.* Man erhitzt 100 g Anthracen mit 300 g Vitriolöl 1 Stunde lang lünnt mit Wasser, neutralisirt die filtrirte Lösung mit $PbCO_3$ und führt die Vatriumsalze über. Das Salz der α-Säure ist in Wasser, und besonders in Soda- schwerer löslich als das Salz der β-Säure (LIEBERMANN, *B.* 12, 183; vgl. *B.* 11, n Schmelzen des Natriumsalzes mit Kali wird α-Dioxyanthracen (Chrysazol) $Na_2.C_{14}H_8S_2O_6 + 4H_2O$. Citronengelbe Nadeln oder trikline Säulen. — $K_2.\bar{A}$ + he, silberglänzende Schuppen. — $Ca.\bar{A} + 5H_2O$. Wird in Nadeln gefällt. Fast kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Fällt in schwerlöslichen Nadeln aus. — ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich.
e. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Anthracen mit 3 Thln. Vitriolöl auf 100°, Hälfte des Anthracens in Lösung gegangen ist, und verfährt dann wie bei der Dar- α-Säure (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1613). — Krystallinische Flocken, aus hen Nadeln bestehend. Giebt beim Schmelzen mit Kali Dioxyanthrachinon. $S_2O_6 + 3H_2O$. Ledergelbe, sehr kleine Blättchen (LIEBERMANN, *B.* 12, 184). Sehr in Wasser; die verdünnten Lösungen fluoresciren stark blau. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. in Wasser viel löslicher als das Calciumsalz der α-Säure (L.). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Pb.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Ist einmal abgeschieden sehr schwer löslich

'anthracendisulfonsäure $C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erwärmt ›ranthracen mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (PERKIN, — Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen h wenig Salz- oder Schwefelsäure ausgefällt. Die verdünnten Lösungen der ırer Salze fluoresciren blau. Geht durch Oxydationsmittel in Anthrachinont über; ebenso beim Erhitzen mit Vitriolöl (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 3. $C_{14}H_6Cl_2S_2O_6$ (bei 150°). Kleine, orangerothe Krystalle; leicht löslich in Wasser- lbe Krusten, schwer löslich in Wasser. — Ba.Ā. Canariengelber Niederschlag, fas, Vasser. (Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser).

.anthracendisulfonsäure $C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Aus Dibroman- auchender Schwefelsäure (PERKIN). — Giebt bei der Oxydation Anthrachinon- . — $Ba.C_{14}H_6Br_2S_2O_6$. Blassgelber Niederschlag, unlöslich in kochendem Wasser unter Salzsäure.



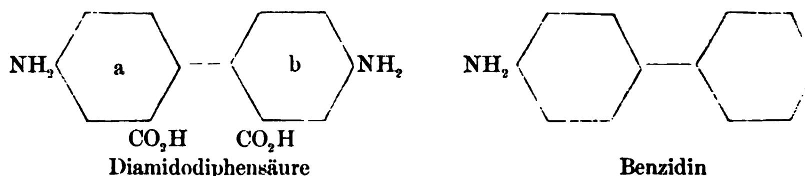
(FITTIG, OSTERMAYER, GRAEBE, *A.* 167, 131; HAYDUCK, *A.* 167, 177). Prismenformel des Phenanthrens: ER, *M.* 1, 916).
g. Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen (daher im Steinkohlen- Durchleiten von Toluol (GRAEBE, *B.* 7, 48), von Stilben oder Dibenzyl (GRAEBE), Gemenges von Diphenyl und Aethylen (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 532) durch s Rohr. Bei der Einwirkung von Natrium auf o-Brombenzylbromid (JACK- *Am.* 2, 391). Eine namhafte Menge (45%) Phenanthren findet sich, neben nthracen, im Stuppfett (s. Idryl $C_{15}H_{10}$). — *Darstellung.* Man unterwirft Steinkohlentheeröl einer wiederholten fraktionnirten Destillation und fängt zunächst —350° (OSTERMAYER, *B.* 7, 1090) und dann zwischen 339—342° (G. SCHMIDT, auf. Das Produkt wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Wendet man viel so bestehen die ersten Krystallisationen fast nur aus Anthracen, während alles gelöst bleibt. Da Chromsäuregemisch auf Anthracen leichter einwirkt als auf Phe- lässt sich Phenanthren auch durch Behandeln mit Kaliumdichromat und verd. reinigen (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 35). — Endlich kann man auch das n Xylol lösen, zur Lösung 1½ Thl. Pikrinsäure geben und das ausgeschiedene NH_3 zerlegen (GRAEBE). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:

99°; Siedep.: 340° (i. D.) (GRAEBE). Sublimirt schon bei niedriger Temperatur. 10 absoluter Alkohol lösen bei 16° 2,62 Thle. und bei Siedehitze 10,08 Thle.; 100 Toluol lösen bei 16,5° 33,02 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). In jedem Verhältniss lö kochendem Toluol; leicht löslich in kaltem Aether, CS_2, Eisessig. Löslich in 48–5 Alkohol (von 95%) bei 13—14° (GRAEBE). Die Lösungen besitzen eine schwach Fluorescenz. Von Oxydationsmitteln wird Phenanthren in Phenanthrenchinon $C_{14}H_8($ geführt. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäu Phosphor wird aber ein Tetrahydrür $C_{14}H_{14}$ gebildet. Chlor und Brom liefern ständige Additionsprodukte, die sehr leicht in Haloïdsäuren und Substitutionsp zerfallen. In Vitriolöl löst sich Phenanthren unter Bildung einer Monosulfo Salpetersäure erzeugt Nitrophenanthren (Unterschied von Anthracen).

Absorptionsspektrum der Phenanthrenlösungen: HARTLEY, *Soc.* 39

Nachweis von Phenanthren. Man behandelt die Substanz mit CrO_3 u essig, wäscht das ausgeschiedene Phenanthrenchinon (s. dieses) mit Soda und erw dann mit einer Lösung von $NaHSO_3$. Das Chinon löst sich und kann aus der durch HCl oder H_2SO_4 gefällt werden (GRAEBE). — Um Anthracen und Phena zu trennen, behandelt man das Gemenge mit Alkohol von 80—85%, wobei haupt Phenanthren aufgenommen wird, und kocht die filtrirte Lösung einige Zeit lang m äquivalenten Menge Salpetersäure. Beim Erkalten scheiden sich zunächst An Anthrachinon und Dinitroanthrachinon ab und zuletzt erst Phenanthren (SCH *pr.* [2] 9, 256).

Constitution des Phenanthrens. Phenanthren wird durch Oxydatio erst in Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ und dann in Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4 = \begin{matrix} C_6H \\ C_6H \end{matrix}$ übergeführt. Diese Säure zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in CO_2 und I Bei der Oxydation von Dinitrophenanthrachinon entsteht Dinitrodiphensäure, wel durch Reduktion in Diamidodiphensäure umwandeln kann. Dieselbe Diamidodip lässt sich aus m-Nitrobenzoësäure darstellen, indem man diese erst in Azoxyben und letztere Säure dann (durch Zinn und Salzsäure) in Diamidodiphensäure überfü amidodiphensäure zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6$ das bekanntlich ein p-Derivat des Diphenyls ist. Weil nun Diamidodiphens m-Nitrobenzoësäure entsteht, kann ihr nur folgende Constitution zukommen



Diamidodiphensäure Benzidin

Damit ist aber bewiesen, dass die 2 Kohlenstoffatome, welche das 3. Sechseck nanthren bilden, im Sechseck a und b die o-Stellung einnehmen (SCHULTZ, A Hiermit stimmt die Thatsache vollständig überein, dass bei der Oxydation v nanthrensulfonsäure oder von Phenanthrenchinon Phtalsäure erhalten wir ANSCHÜTZ, *B.* 11, 211).

Additionsprodukte des Phenanthrens. (a)-Chlor-m-Dinitrobenzol thren $C_6H_3Cl(NO_2)_2.C_{14}H_{10}$ (?). Lange orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schme (Anthracen verbindet sich nicht mit Chlor-m-Dinitrobenzol) (WILLGERODT, *B.* 11, 604

Chlortrinitrobenzolphenanthren $C_6H_2(NO_2)_3Cl.C_{14}H_{10}$. Citronengelbe Schmelzp.: 88° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Pikrinsaures Phenanthren $C_6H_3(NO_2)_3O.C_{14}H_{10}$. Goldgelbe Nadeln. Schme (FITTIG, OSTERMAYER; HAYDUCK); 145° (corr.) (GRAEBE). Löslich in 36—38 Thl (von 95%) bei 15° (GRAEBE); viel weniger löslich in pikrinsäurehaltigem Alkohol). l lich in Aether, CS_2, Benzol.

Phenanthrentetrahydrür $C_{14}H_{14}$. *Darstellung.* Man erhitzt je 6 g Pl mit 7 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1½ g rothen Phosphor 6—8 Stunden 210—240° (GRAEBE). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 0° *B.* 8, 1056). Siedep.: 310° (i. D.); spec. Gew. = 1,067 bei 10,2°. Leicht löslich i Alkohol, wenig in kaltem, sehr leicht in Benzol, CS_2, Aether. Giebt bei der ((mit CrO_3 und Eisessig) Phenanthrenchinon.

Erhitzt man Phenanthren mit Jodwasserstoff und Phosphor über 240°, so

300° siedender flüssiger Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Phenanthren-ür $C_{14}H_{18}$ (GRAEBE).

derivate des Phenanthrens: ZETTER, *B.* 11, 165.

phenanthren $C_{14}H_9Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eis-Lösung von Phenanthren. Daneben entstehen Dichlorphenanthren aus Dichlor-ntetrachlorid. — Oelig. Mit Alkohol u. s. w. mischbar.

›rphenanthren $C_{14}H_8Cl_2$. Halbzähe Flocken. Zersetzt sich beim Erhitzen)0°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig u. s. w.

›rphenanthrentetrachlorid $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$. Lange Spiefse. Schmelzp.: 145°. löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder lischer Kalilauge in HCl und Tetrachlorphenanthren.

:hlorphenanthren $C_{14}H_6Cl_4$. *Darstellung.* Man übergiefst Phenanthren tropfen-Mol.) Antimonchlorid $SbCl_5$. — Kurze, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. unter geringer Verkohlung, in dünnen Spiesfen. Leicht löslich in Aether und ·as schwerer in Eisessig, kaum in Alkohol. Wird von alkoholischem Kali griffen.

:hlorphenanthren $C_{14}H_4Cl_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthren .) $SbCl_5$ im Rohr auf 120—140°. — Sublimirt in federbartartigen Nadeln. 249—250°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Eisessig.

hlorphenanthren $C_{14}H_2Cl_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von freiem oder Phenanthren mit $SbCl_5$ im Rohr auf 180—200°. — Undeutliche Körner. Subli-deln. Schmelzp.: 270—280°. Kaum löslich in Alkohol und Aether, löslich in sessig, leicht in Benzol. Liefert beim Erhitzen mit $SbCl_5$ oberhalb 200° Per-. Beim Erhitzen mit $SbCl_5$ oberhalb 270° tritt völlige Spaltung in C_6Cl_6 und :UOFF, *B.* 9, 1490), ohne dass gleichzeitig Perchlordiphenyl gebildet wird (MERZ, 12, 677).

derivate des Phenanthrens: ZETTER, *B.* 11, 169.

d $C_{14}H_{10}.Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von in CS_2 (HAYDUCK; FITTIG, OSTERMAYER). — Flache Prismen (aus CS_2). Sehr :. Schmilzt und zersetzt sich bei 98°. Zerfällt beim Erhitzen für sich, oder r im Rohr, oder beim Behandeln mit Silberacetat und Essigsäure in HBr henanthren. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder alkoholischem Cyan-rSCHÜTZ, *B.* 11, 1219) wird Phenanthren regenerirt.

›henanthren $C_{14}H_9Br = \begin{matrix} C_6H_4.CH \\ C_6H_4.CBr \end{matrix}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Bro-$_{10}Br_2$ auf 100° (HAYDUCK). — Dünne Prismen. Schmelzp.: 63°. Sublimirt Destillirt unzersetzt oberhalb 360° (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1218). Leicht löslich und CS_2. Wird von alkoholischem Kali bei 170° nicht angegriffen. Giebt bei tion (mit CrO_3 und Essigsäure) Phenanthrenchinon. Wird von Natrium-ı Phenanthren umgewandelt.

mphenanthrene $C_{14}H_8Br_2$. *Darstellung.* Beim Eintragen von (4 Mol.) Brom in ıaltene, ätherische Lösung von Phenanthren scheiden sich Nadeln von α-$C_{14}H_8Br_2$ Filtrat davon giebt beim Einengen Tafeln von β-$C_{14}H_8Br_2$, während unkrystallisir-lungen, darunter wahrscheinlich Monobromphenanthren, gelöst bleiben.

›romphenanthren. Lange Spiefse (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—148°. r. Leicht löslich in Alkohol, Benzol u. s. w. Bleibt beim Kochen mit alko-Kali unverändert.

›romphenanthren. Tafeln. Schmelzp.: 158°. Nicht sublimirbar. Leicht ılkohol u. s. w. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert.

Bromiren von in CS_2 gelöstem Phenanthren erhielt HAYDUCK eine kleine (γ-?) Dibromphenanthren, das bei 202° schmolz, in heifsem Alkohol sich und aus Eisessig als Krystallpulver ausfiel. Es war löslich in CS_2, aber un-ıether.

›mphenanthren $C_{14}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromphenan-Brom (HAYDUCK). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). 126°.

›romphenanthren $C_{14}H_6Br_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthren ı Brom im Rohr auf 200—210°. — Undeutliche Krystallkörner. Sublimirt in chmelzp.: 183—185°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in :ssig, ziemlich leicht in heifsem Eisessig und in Benzol.

›romphenanthren $C_{14}H_4Br_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthren und (1 Mol.) Jod auf 280°. — Undeutliche Krystalle (aus Lösungsmitteln).

Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, löslich in warmem Eisessig oder Benzol.

Heptabromphenanthren $C_{14}H_3Br_7$. *Darstellung.* Durch 50—60stündiges E von Phenanthren mit Brom und Jod auf 360°. — Sublimirt in kleinen, gelblichen N Krystallisirt aus Lösungsmitteln in undeutlichen Körnern. Schmilzt oberhalb Löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit Brom oberhal unverändert.

Nitrophenanthrene $C_{14}H_9(NO_2)$. Beim Behandeln von Phenanthren mit Sa säure entstehen drei isomere Mononitrophenanthrene (G. SCHMIDT, *B.* 12, — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Phenanthren mit $3^1/_2$ Thln. grobem Sand un dann 8 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) hinzu. Nach 3—4tägigem Stehen wäscht man das Produkt mit Wasser und Sodalösung und kocht es dann 3—4 mal mit (von 90%) aus. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich die drei Nitrophenanthr in größter Menge das α-Derivat.

1. α-Nitrophenanthren. Strohgelbe Nädelchen. Schmelzp: 73—75°. Bl unreinen Zustande lange Zeit flüssig. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Es Nitrophenanthrenchinon.

2. β-Nitrophenanthren. Aehnelt dem α-Derivat, löst sich nur etwas we Aether. Schmelzp.: 126—127°. Wird von Reduktionsmitteln viel schwerer an als α-$C_{14}H_9(NO_2)$. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) oran flache Nadeln, die bei 260—266° schmelzen.

3. γ-Nitrophenanthren ist, nächst dem α-Derivat, ein Hauptbestandtheil d Mononitrophenanthrens. — Kleine, glänzende Blättchen (aus Essigsäure). Sc 170—171°. In Alkohol und Aether etwas schwerer löslich als α- und β-Nitrophen Wird leicht reducirt. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure ora lange Nadeln, die bei 263° unter Zersetzung schmelzen.

Dinitrophenanthren $C_{14}H_8(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Ph mit conc. Salpetersäure auf 100° (GRAEBE). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Sc 150—160°.

Bromnitrophenanthren $C_{14}H_8Br(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen ein von Bromphenanthren in Eisessig mit Salpetersäure (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1218). — Gel Prismen. Sublimirt in langen Spießen. Schmelzp.: 195—196°. Leicht löslic und Aether.

Amidophenanthrene $C_{14}H_{11}N = C_{14}H_9(NH_2)$ (G. SCHMIDT, *B.* 12, 1156).

1. α-Amidophenanthren. *Darstellung.* Durch Behandeln von α-Nitroph mit alkoholischem Schwefelammonium. — Kleine, gelbliche Blättchen (aus wässr kohol). Unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Körnig, undeutlich krystallinisch. löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Pulver, schwer löslich in Wasser und Alko

2. β-Amidophenanthren. *Darstellung.* Durch Behandeln einer alkoholisch von β-$C_{14}H_9(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure. — Kleine, glänzende Blättchen. — C_{14} Körnig-krystallinische Masse; schwer löslich in Wasser.

3. γ-Amidophenanthren. *Darstellung.* Aus γ-$C_{14}H_9(NO_2)$ und alkoholischem ammonium. — Aehnelt dem α- und β-Amidophenanthren. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Schüppchen (aus schwach angesäuertem Weingeist). Ist das beständigste der 3 isom sauren Amidophenanthrene.

Phenanthrensulfonsäuren $C_{14}H_9(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Auflösen von thren in Schwefelsäure entstehen 2 Sulfonsäuren; die Salze der α-Säure sind löslich als jene der β-Säure (JAPP, *Soc.* 37, 83).

1. α-Sulfonsäure. *Darstellung.* Gleiche Gewichtstheile Phenanthren und werden längere Zeit auf 100° erwärmt (GRAEBE). — Krystallmasse. In heißem W licher als in kaltem; Säuren verringern die Löslichkeit in Wasser. Bei der D des Natriumsalzes mit gelbem Blutlaugensalz wird das Nitril der Phenanthrenca $C_{15}H_{10}O_2$ gebildet. Giebt bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung I (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 213). — $Ca(C_{14}H_9SO_3)_2 + 4H_2O$. Kleine Tafeln, sehr lei in heißem Wasser, etwas weniger in kaltem; löslich in Alkohol (GRAEBE). — $Ba.\bar{A}_2$ Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutliche löslich in Alkohol, reichlich löslich in kaltem Wasser und nicht viel mehr in heißem

2. β-Sulfonsäure $C_{12}H_8\left\langle\begin{matrix}C(SO_3H)\\ \| \\ CH\end{matrix}\right.$. Das Natriumsalz giebt bei der Destill gelbem Blutlaugensalz das Nitril der β-Phenanthrencarbonsäure (JAPP).

Phenanthrensulfonsäure. Durch dreistündiges Erhitzen von 3 Thln. Ph mit 2 Thln. Vitriolöl auf 170° haben MORTON u. GEYER (*Am. Chem.* 2, 203) ein thrensulfonsäure dargestellt, die sie als β-Säure bezeichnen. Sie krystallisirt

Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und giebt beim Schmelzen n krystallisirtes Phenanthrol $C_{14}H_9(OH)$ (?). Ihre Salze sind viel weniger lös- e von GRAEBE's α-Säure. — $K.C_{14}H_9SO_3$. Glänzende Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. - $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krusten.

nthrendisulfonsäure $C_{14}H_8(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Phenan- Thln. $H_2S_2O_7$ $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und $PbCO_3$ (E. FISCHER, *B.* 13, 314). — Braungelber, sehr sauer und bitter er Syrup. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Verbindung mit Resorcin — s. Resorcinsulfonsäure. — $K_2.C_{14}H_8S_2O_6 + 3H_2O$(?). r wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Ba.\bar{A}$. Pulver.

henanthrensulfonsäure $C_{14}H_8Br.SO_3H$. *Darstellung.* Durch Erwärmen le Bromphenanthren und Vitriolöl auf 100° (ANSCHÜTZ, SIEMIENSKI, *B.* 13, 1179). — en des Produktes mit K_2CO_3 scheidet sich das Kaliumsalz ab, während ein icht lösliches Salz in Lösung bleibt. — $K.C_{14}H_8BrSO_3$. Kleine Nadeln, schwer $_2$O. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Kleine

thren (Phosen). *Vorkommen.* Im Rohanthracen (ZEIDLER, *A.* 191, 297). *ung.* Das Rohanthracen wird mit Essigäther erschöpft, die Lösung des Essigäthers nd der Rückstand erst mit Alkohol (von 40°) und dann mit Benzol kalt extrahirt. sung wird abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Eisessig gewaschen und dann umkrystallisirt. — Gelblichweiſse Blätter. Schmelzp.: 189—195°. Giebt bei on mit CrO_3 und Eisessig Anthrachinon. Verbindet sich direkt mit Brom hr unbeständigen Dibromid $C_{14}H_{10}Br_2$.

asynanthren $C_{14}H_8Br_2$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 175°. nzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol; in Benzol bedeutend mehr als racen. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali eine harzige Masse.

HE (*J.* 1868, 404) isolirte aus Rohanthracen einen bei 193° schmelzenden rstoff $C_{14}H_{10}$ Phosen. Derselbe war in Alkohol, Aether und Benzol leichter Anthracen. Aus einer Benzollösung von Phosen schied sich, an der Sonne, n aus, das beim Schmelzen wieder in Phosen überging. Die Verbindung des t Dinitroanthrachinon war im durchfallenden Lichte rothbraun gefärbt. (die rbindung ist rothviolett). ZEIDLER hält das Synanthren für identisch mit

ARBIER (*A. ch.* [5] 7, 526) ist das Phosen nur ein Gemenge von Anthracen thren. Vermischt man die Lösung dieser beiden Carbüre mit Dinitroanthra- erhält man die von FRITZSCHE beobachteten braunen Krystalle.

hracen. *Bildung.* Beim Durchleiten des Kohlenwasserstoffes $C_{21}H_{20}$ (aus Benzylchlorid erhalten) durch eine glühende Röhre; bei der Destillation der $H_{16}O_2$, welche man durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes erhält (WEBER, 7, 1156). — Kleine, glänzende, gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 133,5—134,5°. hwer. In Lösungsmitteln viel löslicher als Anthracen. Giebt mit CrO_3 und in bei 211—212° schmelzendes Chinon $C_{14}H_8O_2$.

$C_6H_5.C:C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Stilbenbromid $C_6H_5.CHBr$. mit alkoholischem Kali (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 347). Wird leicht rch Kochen von Stilbenchlorid mit alkoholischem Kali (FITTIG, *A.* 168, 74). Krystalle (aus Aether); Blättchen oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°. nzersetzt. Sehr leicht löslich in Aether und heiſsem Weingeist, weniger in ngeist. Verkohlt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, indem gleich- Benzol (BARBIER, *J.* 1876, 366), aber kein Phenanthren (GRAEBE, *A.* 174, t wird. Giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° RBIER). Verbindet sich direkt mit (2 At.) Chlor und Brom. Giebt bei der nit Chromsäuregemisch Benzoësäure (LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* 12, 1974).

lichloride $C_{14}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5.CCl)_2$. 1. α-Tolandichorid. *Bildung.* Durch n Chlor in eine Chloroformlösung von Tolan (LIEBERMANN, HOMEYER). Ent- β-Tolandichlorid, beim Erhitzen von Stilben mit PCl_5 auf 180° (LIMPRICHT, r, *B.* 4, 379) und durch Reduktion des Tetrachlorids mit Zink (ZININ, *B.* 4, ombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143° (LIEBERMANN, HOMEYER). 0 Thln. Alkohol (von 95%). Leicht löslich in Aether. Giebt mit alkoholischem 0° Tolan; ebenso beim Behandeln mit Natriumamalgam. Silberacetat wirkt ht ein. Nimmt, in ätherischer Lösung, kein Brom auf.

anchlorid. *Bildung.* Bei der Reduktion von Tolantetrachlorid mit Zink l entstehen 2,2 Thle. β-Tolandichlorid auf 1 Thl. α-Chlorid (ZININ). Wird,

neben α-Chlorid, beim Erhitzen von Stilben mit PCl_5 auf 180° gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 63°. In Alkohol viel leichter löslich α-Dichlorid. Verhält sich gegen alkoholisches Kali, Silberacetat u. s. w. wie α-Dichlorid. α- und β-Tolandichlorid können durch Destillation theilweise in einander umgewandelt werden (LIMPRICHT, SCHWANERT).

Chlortolanchloride $C_{14}H_9Cl_3$. *Bildung.* Entsteht in 2 isomeren Modifikationen beim Behandeln von Tolan mit PCl_5 (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 379). — Gelbliche Nadeln; Schmelzp.: 137—145°; — weifse, glasglänzende Prismen; Schmelzp.: 150°.

Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4 = C_6H_5.CCl_2.CCl_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ mit überschüssigem Phosphorchlorid (ZININ, *Z.* 1868, 7). Wurde gelegentlich einer Darstellung von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$, durch Einleiten Chlor in siedendes Toluol, erhalten, (offenbar weil etwas Schwefelsäure, aus der Trockenflasche, in das Toluol überspritzte) (LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* 12, 1971). — Diamantglänzende, rhombische Pyramiden (aus Toluol), die bei 100° porzellanartig weifs werden. Schmelzp.: 163° (L., H.). Leicht löslich in kochendem Benzol, wenig löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig. Wird von Wasser, Alkohol und Essigsäure erst bei energisch angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 200° oder mit Vitriolöl auf entsteht Dibenzyl, neben etwas Benzoësäure (L., H.). Beim Behandeln mit Alkohol und Natriumamalgam wird Tolan regenerirt und daneben wenig Stilben und Dibenzyl gebildet. Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub erhält man α- und β-Tolandichlorid und beim Glühen mit Zinkstaub Stilben $C_{14}H_{12}$.

Tolanbromide $C_{14}H_{10}Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Tolanlösung entstehen zwei Bromide, und zwar das α-Bromid in überwiegender M (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 379).

1. α-Dibromid. Schüppchen oder flache kleine Nadeln. Schmelzp.: 200—205° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 348). Schwer löslich in Aether und heifsem Weingeist.

2. β-Dibromid. Lange, spröde Nadeln. Schmelzp.: 64°.

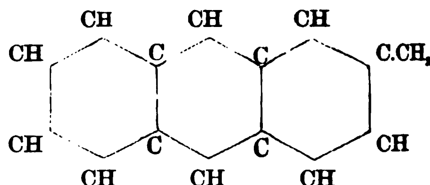
Bei mehrstündigem Erhitzen der einen Modifikation mit Wasser auf 170—180° immer eine bedeutende Menge der anderen gebildet. Anhaltend mit Wasser auf 200° e zerfallen beide Bromide in Tolan, Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ und HBr. Mit Natriumamalgam mit alkoholischem Kali geben beide Bromide Tolan.

•Beim Erhitzen der Tolanbromide mit Silberacetat und Eisessig auf 120° erhält neben Benzil und Tolan bei 107° schmelzende Krystalle $C_{14}H_{10}Br(C_2H_3O_2)$; lässt die Temperatur auf 140—150° steigen, so bilden sich nur Tolan und Benzil.

Tolansulfonsäure. Tolan löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bi einer Sulfonsäure, die beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure und Phenol liefert (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 380). — Das Calcium- und Baryumsalz der Säure amorph und äufserst leicht löslich in Wasser.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{12}$.

1. **Methylanthracen** $C_{14}H_9(CH_3) =$



Vorkommen. Im hochsiedenden Steinkohlentheeröl (JAPP, SCHULTZ, *B.* 10, 1049.) - *dung.* Beim Durchleiten von Dimethylphenylmethan $C_{15}H_{16}$ (WEILER, *B.* 7, 1185), I äthan $C_{16}H_{18}$ (FISCHER, *B.* 7, 1195) oder von Terpentinöl (SCHULTZ, *B.* 10, 117) eine glühende Röhre. Beim Erhitzen von Emodin $C_{15}H_{10}O_5$ oder Chrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$ (LIEBERMANN, *A.* 183, 163), von Abietinsäure (Colophonium) oder Benz (CIAMICIAN, *B.* 11, 273), von Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$ (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 11, und von Methylchinizarin $C_{15}H_{10}O_4$ (NIETZKI, *B.* 10, 2013) mit Zinkstaub. — *Darst.* Man entfernt aus Rohphenanthren das beigemengte Anthracen durch Behandeln mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, destillirt die rückständige Masse und scheidet Krystallisiren des Destillates aus Alkohol das meiste Phenanthren ab (SCHULTZ, JAPP). — liche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—200° (LIEBERMANN). Sublimirt oberhalb in grofsen Blättern, die, wenn sie ganz weifs sind, eine blaue Fluorescenz zeigen. Schwer in Alkohol, Aether, Eisessig, sehr leicht in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer i ton und Ligroïn. Geht beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure in Anthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ über (charakteristisch). Beim Verzeten einer alkoholischen Lösung Methylanthracen mit conc. Salpetersäure entsteht Methylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_2$.

ısäure eine in langen dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die ser und Alkohol zerlegt wird.

ımethylanthracen $C_{15}H_{10}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in von Methylanthracen in CS_2. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 156° (FISCHER); LIEBERMANN, SEIDLER).

›rommethylanthracen $C_{15}H_8Br_4$. *Darstellung.* Aus Dibrommethylanthracen (LIEBERMANN, SEIDLER). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). Giebt beim Kochen ɪrsäure Dibrommethylanthrachinon $C_{15}H_8Br_2O_2$.

ınthren. *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Thl. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$ › Thln. Zinkstaub (OUDEMANS, *J. pr.* [2] 9, 416). Das Destillat wird in ɾenig kochendem Alkohol gelöst und die ausgeschiedenen Krystallkörner sub- ırblose, violett fluorescirende Krystalle. Schmelzp.: 117°. Siedet oberhalb 360°. ch in kochendem Alkohol, weniger in kaltem, sehr leicht in CS_2 und Eisessig. CrO_3 und Essigsäure Methanthrenchinon $C_{15}H_{10}O_2$.

.saures Methanthren $C_{15}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine orangerothe Krystallnadeln. ı17°. Wird durch viel Alkohol zersetzt.

ıydrür siehe Idryl $C_{16}H_{10}$.

wasserstoffe $C_{16}H_{14}$.

:hylanthracen $C_{14}H_8(CH_3)_2$. a. Aus Xylol. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Wasser auf 210—220° und Destilliren des Produktes 169, 210). — Dem Anthracen sehr ähnliche grofse Blätter. Schmelzp.: 200°. ich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure ent- rper, von denen der eine [Dimethylanthracenchinon $C_{16}H_{12}O_2$ (?)] in Essigsäure h ist, bei 153° schmilzt und in Blättchen sublimirt; der andere ist in Eis- r löslich und sublimirt in Nadeln.

mdimethylanthracen $C_{16}H_{12}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in von Dimethylanthracen in CS_2. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 154°. Leicht lös- her, Benzol und absolutem Alkohol. Liefert beim Glühen mit Kalk wieder thracen.

Steinkohlentheeröl. Wurde aus hochsiedendem Theeröl gelegentlich der von Carbazol erhalten (ZINCKE, WACHENDORFF, *B.* 10, 1481). — Gelb- ende Blättchen. Schmelzp.: 224—225°. Sublimirt wie Anthracen. Ziemlich h in heifsem Alkohol, Benzol oder Eisessig. Verbindet sich nicht mit Pikrin- bt beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure Dimethylanthrachinon $C_{16}H_{12}O_2$, rachinoncarbonsäure $C_{16}H_{10}O_4$, Anthrachinondicarbonsäure $C_{16}H_8O_6$ und zuletzt Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$.

hyltolan $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C \\ \vert\vert\vert \\ CH_3.C_6H_4.C \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylstilben- $_3.C_6H_4.CHBr)_2$ mit alkoholischem Kali auf 140° (GOLDSCHMIEDT, HEPP, *B.* 6, nge Nadeln (aus Alkohol), silberglänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 136°.

lanthracen $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(C_2H_5) \\ \vert \\ CH \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethyl- ıol mit Alkohol und etwas Salzsäure oder Pikrinsäure (LIEBERMANN, TOBIAS, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(C_2H_5)OH \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle C_6H_4 = C_{16}H_{14} + H_2O$. — Kugelförmig gruppirte, grofse Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. — Das Pikrat bildet bei 120° schmelzende

nwasserstoff aus Acetophenon. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aceto- con $\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH_3 \\ \vert \\ C_6H_5.C(OH).CH_3 \end{matrix}$ mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° (ZINCKE, THÖRNER, — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 49—49,5°. Mit Wasserdämpfen

ol $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH \\ \vert \\ C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\!\!\!\!>\!CH$. *Bildung.* α- und β-Isatropasäure zerfallen bei ner Destillation fast glatt in Atronol, CO und CO_2 (FITTIG, *A.* 206, 47). $C_{16}H_{14} + CO + CO_2 + H_2O$. — Dickflüssig. Siedep.: 325—326° (i. D.). Er- bei —18°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch o-Benzoylben- iebt ein öliges Nitroderivat.

säure $C_{16}H_{13}.SO_3H$. *Bildung.* Bei $^1/_4$ stündigem Erwärmen von 1 Vol. 2—3 Vol. Vitriolöl auf 50°. *Gleichzeitig* entsteht ein festes, in Wasser

unlösliches Polyatronol (FITTIG). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt Zersetzung bei 130—131°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Glänzende Blättchen (aus siedendem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem.

Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α- o Isatropasäure oder von Isatronsäure $C_{17}H_{14}O_2$ mit 8—9 Thln. Vitriolöl auf 90° (F *A.* 206, 60). Man gieſst das Produkt in Wasser, löst den entstandenen Nieder in verdünnter Sodalösung und gieſst die Lösung in verdünnte Salzsäure. — wasserhelle Prismen (aus 50procentiger Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung be 258°. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Di rigen Lösungen der Salze halten sich nur im Dunkeln, am Sonnenlichte scheid rasch amorphes

Atronylsulfon $C_{16}H_{10}SO_2$ ab, das aus Alkohol in glänzenden kleinen krystallisirt, bei 193° schmilzt und sich sehr wenig in Wasser und schwer in Alkohol löst.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{18}$.

1. **Isobutylanthracen** $C_6H_4\langle{C(C_4H_9) \atop CH}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen eine holischen Lösung von Isobutylhydranthranol $C_{18}H_{19}(OH)$ mit Pikrinsäure oder etw säure (LIEBERMANN, TOBIAS, *B.* 14, 802). — Fluorescirende Nadeln (aus A Schmelzp.: 57°. — Bildet mit Pikrinsäure eine braunrothe Verbindung.

2. **Reten** (WAHLFORSS, *Z.* 1869, 73; EKSTRAND, *A.* 185, 75). *Vorkomm* Theer von harzreichem Holze (Nadelhölzern) (FEHLING, *A.* 106, 338; FRITZSCHE, 440). Findet sich als Begleiter des Fichtelits in einem Torflager bei Redwitz (l im Erdharze von Kiefernstämmen in einem Braunkohlenlager bei Uznach (Schwe Scheererit); im Erdharze von Fichtenstämmen aus Torfmooren bei Holtegaard mark) (sog. Phylloretin) (FRITZSCHE, *J.* 1860, 476). — *Darstellung.* Der Holzth destillirt und die beim Erkalten erstarrenden Antheile besonders aufgefangen. Ma sie ab, wäscht mit Aether und krystallisirt sie wiederholt aus Weingeist um (EKSTR Groſse glimmerähnliche Blättchen. Schmelzp.: 98,5°. Siedep.: 390° (BERTHELO 389). Spec. Gew. = 1,13 bei 16°, nach dem Schmelzen und Erstarren = 1 Dampfdichte = 8,28 (ber. = 8,10) (KNECHT, *B.* 10, 2074). 100 Thle. Alkohol (v lösen bei Siedehitze 69 Thle. und bei gewöhnlicher Temperatur 3 Thle. Reten (E. löslich in heiſsem Aether, CS_2, Ligroïn, Benzol, sehr leicht in kochendem Destillirt unzersetzt über erhitztes Bleioxyd. Wird es mit Wasserstoff durch ein des Rohr geleitet, so entsteht viel Anthracen (BERTHELOT, *Bl.* 7, 231). V Natriumamalgam und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1 200° nicht verändert. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Dioxyr Essigsäure und Phtalsäure, — mit CrO_3 und Essigsäure entsteht ebenfalls haup Dioxyretisten und daneben 2 Säuren $C_{16}H_{16}O_3$ und $C_{18}H_{18}O_2$. Chlor und Bro leicht substituirend ein. Mit Schwefelsäure entsteht eine Disulfonsäure, mit ra Schwefelsäure eine Trisulfonsäure.

Pikrinsaures Reten $C_{18}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Kochen ein lischen Retenlösung mit überschüssiger Pikrinsäure (FRITZSCHE, *J.* 1858, 440). — Or glänzende Nadeln. Schmelzp.: 123—124° (EKSTRAND). Wird durch warmes Wa zersetzt. — Aus der Lösung in Benzol krystallisirt eine Verbindung $C_{18}H_{18}.C_6H_3$(NO welche an der Luft bald das Benzol verliert (FRITZSCHE).

Chlorreten $C_{18}H_{17}Cl$. Trocknes Reten absorbirt Chlorgas offenbar unter eines Chlorides $C_{18}H_{18}.Cl_2$, das aber sehr leicht in HCl und Chlorreten Letzteres krystallisirt und löst sich sehr schwer in Weingeist (EKSTRAND).

Dibromreten $C_{18}H_{16}Br_2$. *Darstellung.* Man übergieſst Reten mit Wasser nach und nach (2 Mol) Brom hinzu. Das Produkt wird mit alkoholischem Kali ge nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether erhitzt (EKSTRAND). — Farblose T CS_2). Schmelzp.: 180°. Fast unlöslich in Aether und Alkohol, ziemlich löslich Ligroïn, sehr leicht in CS_2.

Dibromretentetrabromid $C_{18}H_{16}Br_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von überschüssigem Brom im Rohr auf 100° (EKSTRAND). — Gelbe, zähe Masse; löslich Liefert beim Erhitzen glasiges Tetrabromreten.

Tetrabromreten $C_{18}H_{14}Br_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Reten mit über Brom an der Luft auf 100° (EKSTRAND). — Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und Eisessig, leichter in siedende und CS_2.

omeres (?) amorphes Tetrabromreten entsteht beim Erhitzen von Dibrom-
omid mit alkoholischem Kali.

disulfonsäure $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 + 10H_2O$. *Darstellung.* Man trägt Reten in misch gleicher Volume gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure ein, so lange es sich Nach 2—3 Wochen haben sich Krystalle der Verbindung $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 + 5H_2SO_4$ n, die man durch Wasser und $BaCO_3$ zerlegt (EKSTRAND; vrgl. FRITZSCHE, *J.* 1860, leine Nadeln. 1 Thl. der wasserfreien Säure löst sich in 2—3 Thln. kaltem hr leicht auch in Alkohol, aber nicht in Aether. Wird aus der wässrigen rch Schwefelsäure gefällt. Schwärzt sich bei 195°.

ndung $C_{18}H_{18}S_2O_6.5H_2SO_4$. Lange, äußerst feine, haarähnlich gebogene Nadeln. $H_{16}S_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Löslich in 2—3 Thln. Wasser bei 10—15°. — $K_2.\bar{A}$ (bei 100°). Kleine, seideglänzende Nadeln. Löslich in 5—6 Thln. Wasser. — $_2O$ (bei 100°). Löslich in 25—26 Thln. Wasser bei 10—15°. — $Ca.\bar{A} + 8H_2O$. 0° noch $1\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 20—21 Thln. Wasser. — $Sr.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in ln. Wasser. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Prismen. Hält bei 100° noch $1H_2O$. Löst sich m in 60—61 Thln. Wasser. — $Pb.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). Krystalle. Löslich in n. Wasser. — $Cu.\bar{A} + 5H_2O$. Blassgrüne, lange feine Nadeln. Hält bei 100° noch öslich in 3—4 Thln. Wasser.

id $C_{18}H_{16}(SO_2Cl)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit PCl_5. — Kleine, stern-ppirte, prismatische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich sehr wenig in Aether. Wird von Wasser erst bei 160° (im Rohr) in HCl und fonsäure zerlegt. Nicht unzersetzt flüchtig.

trisulfonsäure $C_{18}H_{15}(HSO_3)_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Reten mit Schwefelsäure auf 100° (EKSTRAND). — Kleine prismatische Krystalle. Sehr h in Wasser, Alkohol und Eisessig. Wird aus der wässrigen Lösung nicht O_4 gefällt.

$H_{15}S_3O_9)_2 + 18H_2O$. Haarfeine Nadeln oder lange Prismen. Die Nadeln lösen sich Thln. Wasser, die Prismen in 11—12 Thln. Wasser von 10—15°. Hält bei 100° — $Pb_3.\bar{A}_2 + 18H_2O$. Haarfeine Nadeln; etwas löslicher als das Baryumsalz. Hält ch $3H_2O$.

retisten $C_{16}H_{14}O_2$. *Darstellung.* Man übergießt 1 Thl. Reten mit einem Ge- Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 8 Thln. Schwefelsäure, die vorher mit dem $2\frac{1}{2}$ fachen Volumen ünnt wurde. Lässt die Reaktion nach, so erhitzt man, bis die Lösung grün wird, iederschlag ab und krystallisirt ihn aus Alkohol um (WAHLFORSS). — Lange, flache, ne Nadeln. Schmelzp.: 190° (EKSTRAND); 194—195° (WAHLFORSS). 10000 hol (von 83%) lösen 1—2 Thle.; 1000 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei 22—23 Thle., bei 0,5° aber nur 1,5 Thle. (E.). Wenig löslich in heißem . Ligroïn, leichter in heißem Benzol oder Eisessig, sehr leicht in kochendem hlenstoff. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löst sich nicht in kalter Natron- sich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Löst sich langsam in Natriumdisulfit- farblosen Flüssigkeit. Wird von Chromsäure wenig angegriffen. Chlor ist, e, ohne Einwirkung, aber mit Brom wird heftig HBr entwickelt. Entwickelt enzoyl keine Salzsäure. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub bei 94° schmel- isten $C_{16}H_{14}$ (WAHLFORSS), nach EKSTRAND nur ein Gemenge von Reten mit enzyl. Liefert beim Glühen mit $Ba(OH)_2$ ein bei 215—220° siedendes Oel d den Körper $C_{22}H_{22}O$, der aus Alkohol in flachen, hellgelben Prismen

lioxyretisten $C_{16}H_{13}BrO_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dioxyretisten mit LFORSS). — Aehnelt dem Reten. Schmelzp.: 210—212°.

r gleichen Reaktion erhielt EKSTRAND einen
r $C_{40}H_{31}Br_4O_5$ (?), der ebenfalls dem Dioxyretisten ähnlich sah, aus Eisessig rothen prismatischen Krystallen anschoss und bei 234—235° schmolz. Er venig in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn, etwas mehr in Benzol. 1 Thl. ei 10° in 1350 Thln. Eisessig.

wasserstoff $C_{19}H_{20}$.

ylanthracen $C_6H_4\langle{C(C_5H_{11}) \atop CH}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoho-
ung von Isoamylhydranthranol $C_{19}H_{21}(OH)$ mit Pikrinsäure oder etwas Salz- ERMANN, TOBIAS, *B.* 14, 795). — Lange, farblose bis meergrüne Nadeln. 59°. Zerfließt in Benzol und Ligroïn. Leicht löslich in heißem Alkohol, hwer in kaltem; die Lösungen fluoresciren bläulich. Löst sich in Vitriolöl mit n Erwärmen mit rother Farbe. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Isoamyl-

oxanthranol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OC_5H_{11})}{CO}>C_6H_4$ oxydirt. Chlor, in eine Chloroformlösung v Isoamylanthracen geleitet, erzeugt ein Monochlorderivat. Beim Chloriren einer Lös in CS_2 wurde Isoamyloxanthranolchlorid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_5H_{11})Cl}{CO}>C_6H_4$ erhalten.

Pikrat $C_{19}H_{20}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schwach braunrothe, aus Nadeln bestehende Kugeln (a Alkohol). Schmelzp.: 115°.

Chlorisoamylanthracen $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_5H_{11})}{CCl}>C_6H_4$. *Darstellung.* Man leitet in d Lösung von Isoamylanthracen in $CHCl_3$ etwas mehr als 1 Mol. Chlor (LIEBERMANN, TOBIA Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Die Lösungen fluoresciren bl Liefert ein in rothen Nadeln krystallisirendes Pikrat.

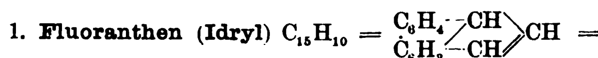
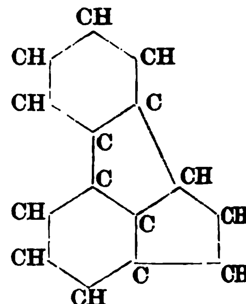
Bromisoamylanthracen $C_{19}H_{19}Br$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 76°. Die alkoholisch Lösung fluorescirt. — Das Pikrat bildet bei 110° schmelzende, orangegelbe Nadeln.

XXXVI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20}.

Nach demselben Verfahren wie man die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} aus de Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen kann, nämlich durch Behandeln eines Gemisch von Kohlenwasserstoff und dessen Haloïdsubstitutionsprodukt mit Zinkstaub, eben können die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20} dargestellt werden durch Vereinigung vo Naphtalin mit einem Derivat der Reihe C_nH_{2n-6}. — $C_{10}H_8 + C_6H_5.CH_2Cl = C_{10}H_7.CH_2.C_6H_5 + HCl$.

Auch durch Reduktion von Ketonen $C_nH_{2n-22}O$ können Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20} gebildet werden. $C_6H_5.CO.C_{10}H_7 + H_4 = C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7 + H_2O$. — Die übrigen Glieder dieser Reihe sind meist bei Reaktionen in höherer Temperatur erhalten worden.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{10}$.

1. **Fluoranthen** (Idryl) $C_{15}H_{10}$ =  = 

Vorkommen. Im Steinkohlentheer (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 142). Im „Stupp" einer in Idria bei der Destillation von Quecksilbererzen, unter Luftabschluss, gewonnene Masse, die sich in den Condensationskammern absetzt (GOLDSCHMIEDT, *B.* 10, 2022). D Stupp wird mechanisch vom beigemengten Quecksilber befreit und dann destillirt, w durch der Rest an Quecksilber gewonnen wird, und daneben das „Stuppfett" überdestilli Dieses enthält 45% Phenanthren, 20% Pyren, 12% Idryl, 3% Naphtalin, 0,5% Diphen 0,3% Diphenylenoxyd, je 0,1% Chrysen und Anthracen, je 0,003% Acenaphten, Methy naphtalin, Aethylnaphtalin und Chinolin (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 1). — *Da stellung.* Rohphenanthren wird im luftverdünnten Raume fraktionnirt und das unter ein Druck von 60 mm bei 240—250° Siedende besonders aufgefangen (FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, Das Destillat wird in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, wodurch meiste Pyren ausfällt. Den Niederschlag krystallisirt man wiederholt aus Alkohol um. alkoholischen Filtrate werden gesammelt und concentrirt, um möglichst alles Pyren abzuscheid Dann zerlegt man sie mit NH_3, krystallisirt den freien Kohlenwasserstoff aus Alkohol um u wiederholt nöthigenfalls die Behandlung mit Pikrinsäure (FITTIG, GEBHARD). — Die durch Alko aus dem „Stupp" ausziehbaren Kohlenwasserstoffe behandelt man mit Alkohol, wodurch etwas Anth cen und Chrysen zurück bleiben. Die gelösten Kohlenwasserstoffe liefern bei der Destillation Phenanthren und dann ein Gemenge von Pyren und Idryl (GOLDSCHMIEDT). — La dünne Nadeln (aus Alkohol); aus stark verdünnten Lösungen werden grofse, monokline Taf erhalten. Schmelzp.: 109—110°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedend

CS_2, Eisessig. Siedep.: 250—251° bei 60 mm; 217° bei 30 mm (F., L.). Dampf-
,64 (ber. = 6,57). Liefert beim Kochen mit Chromsäuregemisch erst ein Chinon
nd dann eine Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$. Löst sich in warmer
wefelsäure mit blauer Farbe. Brom und Salpetersäure wirken substituirend
ı Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Jodwasserstoffsäure und Phos-
eht Idrylhydrür und beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 250° Idrylokto-

ıt $C_{15}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Auflösen gleicher Gewichtstheile Idryl
säure in heifsem Alkohol. — Lange, röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 182—183°
EBHARD). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Lässt sich ohne
aus Alkohol umkrystallisiren.

hydrür $C_{15}H_{12}$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln einer alkoholischen Idryl-
t Natriumamalgam; beim Erhitzen von Idryl mit Jodwasserstoffsäure und
hosphor auf 180° (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 225). — Nadeln (aus Alkohol).
: 76°.

ıt $C_{16}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe oder rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°.
hwer löslich in Alkohol.

oktohydrür $C_{15}H_{18}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Idryl mit Jodwasser-
und rothem Phosphor auf 250° (GOLDSCHMIEDT). — Flüssig. Siedep.: 309—311°.
Pikrinsäure eine unbeständige, krystallisirte Verbindung.

ıloridryl $C_{15}H_7Cl_3$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroform-
Idryl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 222). — Kleine Nadeln. Fast unlöslich in Aether,
er löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol, leicht in siedendem Schwefel-
f oder Xylol.

ɔmidryl $C_{15}H_8Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer kalten Lösung von Idryl
it Brom (FITTIG, GEBHARD). — Gelblichgrüne, glänzende Nadeln (aus CS_2).
: 204—205°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in kaltem
ɔhlenstoff, mäfsig löslich in kochendem Schwefelkohlenstoff.

:omidryl $C_{15}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessig-
ıg von Idryl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 223). — Nadeln. Schmilzt nicht bei 345°.
er löslich in Lösungsmitteln.

troidryl $C_{15}H_7(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Idryl in rauchende
re (FITTIG, GEBHARD). — Glänzende gelbe Nadeln (aus heifser Salpetersäure).
nicht bei 300°. Selbst bei Siedehitze sehr wenig löslich in Alkohol, Aether,
Eisessig; ziemlich leicht löslich in heifser, conc. Salpetersäure.

disulfonsäure $C_{15}H_8(HSO_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Idryl mit
itriolöl auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 227). — Braungelber Syrup;
ch bei 100°. Das Kaliumsalz liefert beim Glühen mit Cyankalium das Nitril
und beim Erhitzen für sich einen in Kalilauge unlöslichen Körper $C_{80}H_{30}O_3$,
kohol in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 246° schmilzt — $K_2.C_{15}H_8S_2O_6$
Löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Krystallinische Krusten,
icht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cd.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

lin $C_{80}H_{54}O_2$. *Vorkommen.* Im Idrialit, dem Quecksilbererz von Idria
A. 5, 16; SCHRÖTTER, *A.* 24, 336; LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 143; BÖDEKER, *A.*
GOLDSCHMIEDT, *J.* 1879, 366). — *Darstellung.* Man destillirt Idrialit oder kocht
ylol aus und krystallisirt das Idrialin aus Xylol um (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 1579).
nde Blättchen. Destillirt unzersetzt in einem Strome eines indifferenten Gases.
slich in Alkohol und Aether, leicht löslich in kochendem Terpentinöl, sehr
CS_2. Giebt kein Acetylderivat. Liefert mit rauchender Schwefelsäure eine
e. Giebt mit CrO_3: $C_{80}H_{46}O_{10}$ und daneben Palmitin- und Stearinsäure; einmal
ıuch ein Körper $C_{80}H_{46}O_9$ (G.).

ıidrialin $C_{80}H_{42}Br_{12}O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine kochende,
e Lösung von Idrialin (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1879, 366). — Rothgelbes Pulver, leicht
heifsem Chloroform oder Benzol.

ıidrialin $C_{80}H_{36}Br_{18}O_2$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben von Idrialin mit
Wasser (GOLDSCHMIEDT). — Gelb. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig,
$CHCl_3$ und Benzol.

derivate. Durch Kochen von Idrialin mit conc. HNO_3 entsteht $C_{80}H_{43}(NO_2)_{11}O_2$.
Pulver, löslich in $CHCl_3$ und Benzol, kaum in Alkohol. Rauchende Salpeter-
ıgt $C_{80}H_{34}(NO_2)_{16}O_4$ — gelbe Flocken, etwas löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol
sig (GOLDSCHMIEDT).

irialin $C_{80}H_{46}O_{10}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Idrialin mit CrO_3 und Eis-

essig (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 1580). — Roth, undeutlich krystallinisch. Löst si intensiv violetter Farbe in Vitriolöl. Geht beim Glühen mit Zinkstaub in Idriali Liefert bei der Destillation im Wasserstoffstrome Stearinsäure.

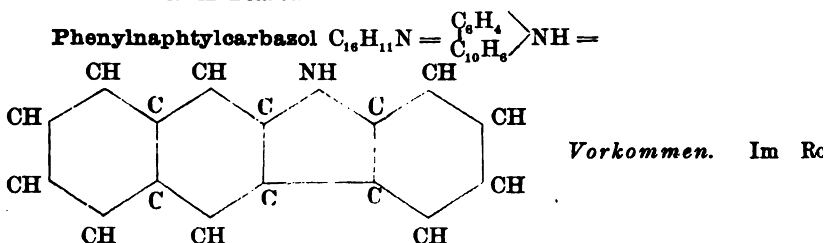
2. **Succisteren** $C_{15}H_{10} = (C_3H_2)x$. *Bildung.* Findet sich in den zuletzt überg Destillationsprodukten des Bernsteins, gemengt mit Chrysen (PELLETIER, WALTE [3] 9, 96). Wird von Chrysen durch Behandeln mit Aether und Alkohol, die vorz Succisteren lösen, getrennt. — Weiße, platte Nadeln. Schmelzp.: 160°. Siedet u ringer Zersetzung oberhalb 300°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leichter in sehr wenig in Aether.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$.

1. **(β?-)Phenylnaphtalin** $C_6H_5.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Ueberleiten eines G von Brombenzol und überschüssigem Naphtalin über glühenden Natronkalk (Sı 12, 2050). Das Destillat hält daneben Diphenyl und Isodinaphtyl. Es wird fra und das Phenylnaphtyl in kochendem, verdünntem Weingeist aufgenommen, wol naphtyl zurückbleibt. — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 95—96° (cor.). dichte = 7,12 (ber. = 7,05). Besitzt eine blaue Fluorescenz (SMITH, *B.* 12, 1397 löslich in heifsem Alkohol.

2. **Phenylnaphtalin** (?) $C_6H_5.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Glühen von Chr $C_{16}H_{10}O_2$ mit Natronkalk (GRAEBE, *B.* 6, 66). — Farblose Blättchen (aus Schmelzp.: 104° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 285). Siedet oberhalb 340°. Giebt mit n Salpetersäure ein Hexanitroderivat $C_{16}H_6(NO_2)_6$. — Die Pikrinsäureverbi sehr leicht löslich in Benzol.

Phenylnaphtylcarbazol $C_{16}H_{11}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!NH =$



Vorkommen. Im Ro

(GRAEBE, KNECHT, *A.* 202, 1). — *Bildung.* Beim Durchleiten von β-Phenylna durch ein glühendes Rohr. $C_6H_5.NH(C_{10}H_7) = C_{16}H_{11}N + H_2$. — *Darstel* Destillationsrückstände des Rohantracens werden sublimirt, das Sublimat zweimal n Thln. Toluol ausgekocht und das Ungelöste aus Anilin umkrystallisirt. Der anhaft stoff lässt sich durch kurzes Schmelzen des Carbazols mit Aetzkali entfernen oder m in das Acetylderivat über, reinigt dieses durch Umkrystallisiren und zerlegt es dann oder man setzt eine fortwährend heifse erhaltene Lösung des Carbazols der Sonne aus lose Blättchen. Schmelzp.: 330°; Siedep.: 440—450°. Dampfdichte = 7,42 (be 100 Thle. absoluter Alkohol lösen fast nichts bei 16° und 0,25 Thle. bei S 100 Thle. Toluol lösen fast nichts bei 16° und 0,5 Thle. bei Siedehitz *B.* 12, 1978). Sehr wenig löslich in Eisessig, wenig in kaltem Anilin reichlich in siedendem. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. Verb nicht mit Säuren. Beim Schmelzen mit Kali entsteht eine Verbindung, wel Wasser zerlegt wird. Oxydationsmittel erzeugen ein (stickstoffhaltiges) Chin und Salpetersäure wirken substituirend. Mit Vitriolöl entsteht, bei 100°, eine Sı Salpetrige Säure erzeugt ein Nitrosoderivat. Jodwasserstoff wirkt reducirend mit Pikrinsäure eine unbeständige Verbindung.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{10}N(NO)$. *Darstellung.* Man übergiefst 2 g Phenylna zol mit 60 g Aether und 60 g Essigsäure (50 %), giebt 6—8 g KNO_2 hinzu, lässt stehen, bis sich alles gelöst hat, giebt dann 20 g Essigsäure und 2 g KNO_2 hinzu, stehen und verdunstet dann die ätherische Lösung (GRAEBE, KNECHT). — Lange Prismen. Schmelzp.: 240°. Leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich heifsem Alkohol. Wird von Natriumamalgam wieder in Phenylnaphtylcarb geführt. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Kali rothviolett, beim Erwärmen mit Salzsäure [Unterschied von Nitrosocarbazol $C_{12}H_8N(NO)$ sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

Acetylderivat $C_{18}H_{13}NO = C_{16}H_{10}N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man erhitzt Carbazols mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid 6—8 Stunden lang auf 230—240° (GR., K.). Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Aether, Benzol und

iemlich leicht in Eisessig. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. Wird)lischer Natronlauge, schon in der Kälte, verseift.

ylnaphtylcarbasolin $C_{16}H_{15}N$. *Darstellung.* Man erhitzt je 64 g des Carbazols mit lwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und $^3/_4$ g rothem Phosphor 5—6 Stunden lang auf Das gebildete Salz wird durch NH_3 zerlegt. — Dicker Syrup, aus dem sich, nach mehrtehen, Nadeln ausscheiden. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol r. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phtalsäure. — Das salzsaure Salz ı beim Kochen mit Wasser. Auch das Plattindoppelsalz ist ein unbeständiger, r Niederschlag. — $C_{16}H_{15}N.HJ$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich asser.

ylnaphtylcarbasolchinon $C_{16}H_9NO_2 = C_6H_4{<}\overset{NH}{}{>}C_{10}H_4O_2$. *Bildung.* neben Phtalsäure und dem Körper $C_{16}H_8O_3$, bei der Oxydation von Phenylbazol (GRAEBE, KNECHT). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Phenylnaphtylcarb—10 Thln. kaltem Vitriolöl, fügt 125 Thle. Wasser hinzu und gießt in die 60—70° sigkeit eine Lösung von 4—5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in heißem Wasser. Nach beendeter cht man noch 1 Stunde lang und behandelt dann den Niederschlag mit Soda. Hieras Chinon ungelöst, während der Körper $C_{16}H_8O_3$ in Lösung geht und aus der rch Einleiten von CO_2, gefällt werden kann. Das Chinon reinigt man durch Subıd darauffolgende Krystallisation aus Eisessig. — Gelbrothe, spießige Nadeln. 307°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, in Essigäther und Benzol, ch in Alkohol, unlöslich in CS_2. Löslich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. beim Erwärmen, in verdünnten, ätzenden Alkalien. Wird von alkalischer lösung leicht und vollständig zu Phtalsäure oxydirt. Giebt beim Glühen aub Phenylnaphtylcarbazol.

ylennaphtylenoxydchinon $C_{16}H_8O_3 = \begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_6O_2\end{matrix}{>}O$. *Darstellung:* siehe das H_9NO_2. — Rothgelbe Prismen (aus Benzol). Schmilzt sehr hoch und sublimirt Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol. Löst sich lrother Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien und wird daraus durch t. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Phenylennaphtylenoxyd $\begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_6\end{matrix}{>}O$ (siehe $H_{2n-20}O_2$).

enylbutin $\begin{matrix}C_6H_5.C—CH\\CH.C.C_6H_5\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei kurzem Kochen von PhenylC_6H_5.CH(OH).CH_2(OH) mit verdünnter Schwefelsäure. $2C_8H_{10}O_2 = C_{16}H_{12} + 4H_2O$ ZINCKE, *B.* 11, 1404). Beim Behandeln von α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ elsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist (ZINCKE, BREUER, 2). — Feine, glänzende, sehr leichte Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: '. Siedet unzersetzt bei 345—346°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Chromsäurerkt langsam ein und liefert Benzoësäure (BREUER, ZINCKE, *B.* 11, 2001); mit e und Essigsäure wird aber leicht ein Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ erhalten. lleicht identisch mit Phenylnaphtalin.

enwasserstoff aus Carminsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rufi$H_{10}O_6$ und des, bei der Darstellung von Ruficoccin als Nebenprodukt entsteırpers $C_{32}H_{20}O_{13}$ mit Zinkstaub (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 112). — Farblose Sublimirt wie Anthracen. Schmelzp.: 183—188°. In Aether, Alkohol und leichter löslich als Anthracen. Giebt beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure n, das in hellgelben Nadeln sublimirt und bei 250° schmilzt. — Die Verbindung ıwasserstoffes mit Pikrinsäure bildet undeutliche, orangefarbene Krystalle.

iophenanthren. *Vorkommen.* Im Rohanthracen (ZEIDLER, *A.* 191, 295). *lung.* Das Rohanthracen wird mit Essigäther erschöpft, die filtrirte Lösung verdunstet ckstand erst mit kaltem Alkohol (von 40°) gewaschen und dann mit kaltem Benzol Die Benzollösung versetzt man portionenweise mit einer heiß gesättigten Lösung von in Benzol. Die zuerst ausfallenden Krystallisationen werden mit NH_3 zerlegt, der rstoff in Alkohol gelöst und kalt mit Pikrinsäure gefällt. Das jetzt sich ausscheidende gt man mit NH_3. — Glänzende, große, nicht fluorescirende Blätter. Schmelzp.: t bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig ein gelbes Chinon das bei 170° ehr schlecht sublimirt und in Alkohol und besonders in Benzol, schon in der löslich ist. — Pseudophenanthren verbindet sich mit Pikrinsäure schon beim ießen der kalt gesättigten alkoholischen Lösungen. Das Pikrat bildet hellIn und schmilzt bei 147°.

6. **Atronylen** — s. S. 1272.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{14}$.

Benzylnaphtalin $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7$ (MIQUEL, *Bl.* 26, 2). *Bildung.* Beim Bel eines Gemenges von Benzylchlorid und Naphtalin mit Zinkstaub (FROTÉ, *J.* 1873, *Darstellung.* Man übergiefst ein Gemisch von 20 Thln. Zinkstaub und 140 Thln. N mit 100 Thln. Benzylchlorid, befördert den Eintritt der Reaktion durch Erwärmen und das erhaltene Oel. Was über 310° übergeht wird abgepresst, wiederum destillirt, und 340—350° Siedende für sich gesammelt, abgepresst und aus Aetheralkohol umkr (MIQUEL). — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 58,6°. Siedep.: 33 Spec. Gew. = 1,166 bei 17°. Löslich in 30 Thln. kochendem Alkohol, in 2 Thln Aether oder CS_2. — Giebt mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirend 100° schmelzende Verbindung.

Brombenzylnaphtalin $C_{17}H_{13}Br$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom Lösung von $C_{17}H_{14}$ in CS_2. — Syrupförmig.

Trinitrobenzylnaphtalin $C_{17}H_{11}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen v in kalte, rauchende Salpetersäure. — Amorph. Löslich in Aether und Eisessig.

Sulfonsäure $C_{17}H_{13}(SO_3H)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von $C_{17}H_{14}$ i Gemisch gleicher Theile gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf 140°. — Ni tallisirbar. Die Salze sind amorph und sehr leicht löslich. — $K.C_{17}H_{13}SO_3 + H_2$ Nadeln (aus Alkohol). Etwas löslich in Alkohol. — Das Bleisalz ist ein durchsichtige

4. Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$.

Benzylnaphtylmethan $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen vo naphtylketon $C_7H_7.CO.C_{10}H_7$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° BUNGENER, *B.* 12, 1078). — Geht beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr i $C_{18}H_{12}$ über.

5. Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{18}$.

Bildung. Beim Kochen der Verbindung C_{19}] Isoamyloxanthranol und H_2SO_4 entstanden, s. Oxyketone) mit rothem Phos Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* — Nadeln. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht in kaltem Vitriolöl.

XXXVII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}.

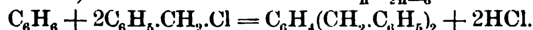
Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} entstehen durch zweimalige Einführung de C_nH_{2n-7} in das Molekül der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} oder durch dreim führung dieses Radikals in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Aufserdem geh der ungesättigte Kohlenwasserstoff $C_4(C_6H_5)_2$, welcher direkt 8 Atome Brom au im Stande ist.

Die Einführung der Radikale C_nH_{2n-7} in das Molekül des Benzols i Homologen erfolgt ähnlich wie bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH handelt man z. B. ein Gemenge von Dibrombenzol und Brombenzol mit Natri hält man Diphenylbenzol:



$$C_6H_4Br_2 + 2C_6H_5Br + 4Na = C_6H_4(C_6H_5)_2 + 4NaBr.$$

Oder man lässt Zinkstaub auf ein Gemisch der Haloïdderivate $C_nH_{2n-7}Cl$ Haloïd in der Seitenkette) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} einwirken:



$$C_6H_6 + 2C_6H_5.CH_2.Cl = C_6H_4(CH_2.C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Ebenso wirkt Zinkstaub auf ein Gemenge des Haloïdderivates $C_nH_{2n-7}Cl$ Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-14}:



$$C_6H_5.C_6H_5 + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_5 + HCl.$$

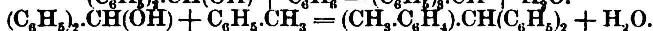
Die Kohlenwasserstoffe von der angedeuteten Constitution sind fest und zersetzt bei hoher Temperatur. Sie verbinden sich nicht mit Pikrinsäure. Oxydation (mit CrO_3) werden zunächst die vorhandenen (nicht aromatischen) S angegriffen. Aus dem Kohlenwasserstoff $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$ entsteht zunächst $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_6H_5$. Aus Dibenzylbenzol $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$ wird erst d $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.C_6H_5$ gebildet, das bei weiterer Oxydation eine Phenylgrup und in Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ übergeht. Sind keine nicht aro Seitenketten vorhanden, so verbrennt jeder Benzolrest zu Carboxyl. Das Dipl

$.C_6H_5$ liefert bei der Oxydation zunächst Phenylbenzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ Terephtalsäure $CO_2H.C_6H_4.CO_2H$.

ənwasserstoffe C_nH_{2n-22} mit tertiärem Wasserstoff $CH(C_nH_{2n-7})_3$ er- venn man P_2O_5 auf das Gemenge eines sekundären Alkohols $(C_nH_{2n-7})_2.CH(OH)$ Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} einwirken läst.



$$(C_6H_5)_2.CH(OH) + C_6H_6 = (C_6H_5)_3.CH + H_2O.$$



$$(C_6H_5)_2.CH(OH) + C_6H_5.CH_3 = (CH_3.C_6H_4).CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

tstehen ferner bei der Wechselwirkung zwischen aromatischen Quecksilberver- $Hg(C_nH_{2n-7})_2$ und Haloïdderivaten $C_nH_{2n-7}.CHCl_2$:



$$Hg(C_6H_5)_2 + C_6H_5.CHCl_2 = (C_6H_5)_3.CH + HgCl_2$$

Behandeln eines Gemenges von Chloroform und eines Kohlenwasserstoffes ıit Chloraluminium. $CHCl_3 + 3C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3HCl$.

ohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} mit tertiärem Wasserstoff gleichen im Allgemeinen ibrigen, oben erwähnten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-22}, unterscheiden sich aber sehr auffallend dadurch, dass bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln sich in Sauerstoffatom mit dem tertiären Wasserstoff verbindet und daher einen lkohol erzeugt. $(C_6H_5)_3.CH + O = (C_6H_5)_3.C(OH)$. So leicht erfolgt diese nlagerung, dass z. B. Triphenylbenzol nicht blos von Chromsäure, sondern Bromwasser, in Triphenylcarbinol umgewandelt wird. Es erklärt sich dies aus ınde, dass Chlor und Brom zunächst nicht den Wasserstoff der aromatischen erdrängen, sondern tertiären Wasserstoff. $(C_6H_5)_3.CH + Br_2 = (C_6H_5)_3.CBr +$ erhaltenen Substitutionsprodukte zeichnen sich nun durch eine grofse Unbe- aus: sie enthalten eben das Haloïd nicht im aromatischen Kerne. Erhitzt für sich, zum Kochen, so zerfallen sie in Haloïdwasserstoffsäure und einen ɔerstoff C_nH_{2n-24}. Beim Kochen mit Wasser tauschen sie langsam, beim Kochen ıl oder Eisessig rasch, das Haloïd gegen Hydroxyl aus. $(C_6H_5)_3.CBr + H_2O$ $C_6H_5)_3.CH(OH)$. — Enthält ein solcher Kohlenwasserstoff (mit tertiärem Wasser- andere (nicht aromatische) Seitenketten, so unterliegen diese der normalen, xydation. Daher liefert z. B. Diphenyltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$ bei tion zunächst das tertiäre Carbinol $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4.CH_3$ und dann die $_5)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

conc. Salpetersäure und Vitriolöl verhalten sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} ıwasserstoffe der aromatischen Reihe überhaupt, d. h. sie geben Nitroderivate säuren, mit NO_2, resp. SO_3H im Kern.

sonderes Interesse bieten die Diamidoderivate $(NH_2.C_nH_{2n-8})_2.CH(C_nH_{2n-7})$ ıwasserstoffe C_nH_{2n-22}. Sie entstehen beim Behandeln eines Gemenges der $C_nH_{2n-8}O$ (oder der entsprechenden Chloride $C_nH_{2n-7}.CHCl_2$) und salzsauren $_{2n-7}.NH_2$ mit Chlorzink. $C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.CH(C_6H_5)$ ie Reaktion ist eine ganz allgemeine und findet auch bei substituirten Aldehyden ehr leicht mit tertiären Basen. $C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2$. Die entstehenden Verbindungen haben natürlich basische Eigenschaften, sie sich aber auch mit Benzol. Oxydationsmittel lagern direkt ein Atom Sauer- d erzeugen tertiäre Carbinole z. B. $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$ (Malachitgrün), ırch ein intensives Färbevermögen auszeichnen.

riamidoderivate $(NH_2.C_nH_{2n-8})_3.CH$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} können ıktion der Nitroderivate $(NH_2.C_nH_{2n-8})_2.CH(C_nH_{2n-8}.NO_2)$ dargestellt werden, ɔher durch Behandeln der Carbinole $(NH_2.C_nH_{2n-8})_3.C(OH)$ mit Schwefel- . $(NH_2.C_6H_4)_3.C(OH) + H_2S = (NH_2.C_6H_4)_3.CH + H_2O + S$. Diese Körper se Basen (Leukobasen), welche durch Oxydationsmittel sehr leicht (schon durch ıit Chloranil $C_6Cl_4O_2$) in die Triamidocarbinole $(NH_2.C_nH_{2n-8})_3.C(OH)$ zurück werden.

wasserstoffe $C_{16}H_{10}$.

ıtenylphenyl $C_6H_5.C:C.C:C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Schütteln der Kupfer- von Acetenylbenzol $C_6H_5.C:CH$ mit alkoholischem Ammoniak und Luft. $= C_{16}H_{10} + H_2O$ (GLASER, *A.* 154, 159). — Lange Nadeln (aus 50 procentigem Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Vitriolöl, in ärme, verkohlt. Absorbirt direkt 8 Atome Brom. Bewirkt in ammoniakalischer r Kupferoxydullösung keine Fällung.

ısaures Diacetenylphenyl $C_{16}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, glasglänzende, rhom- talle (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°

n (Phenylenaphtalin) $C_{10}H_6:C_6H_4$. *Vorkommen.* Findet sich, neben

Chrysen $C_{18}H_{12}$, in den letzten Antheilen, welche bei der Destillation des Stein
theers bis zur Coaksbildung übergehen (GRAEBE, *A.* 158, 285). Im Stuppfett (
$C_{15}H_{10}$). — *Darstellung.* Das feste Rohprodukt wird mit CS_2 behandelt, welches Py
nimmt und das Chrysen zurücklässt. Man verdunstet den Schwefelkohlenstoff, löst de
stand in Alkohol und versetzt die kalte Lösung mit einer kalten, alkoholischen Pikrinsä
Das ausgefällte Pikrat zerlegt man mit NH_3 und krystallisirt den Kohlenwasserstoff w
aus Alkohol um. — Monokline Tafeln (HINTZ, *B.* 10, 2143). Schmelzp.: 148—14
Siedet unzersetzt weit oberhalb 360°. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 1,
und bei Siedehitze 3,08 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 18° 16,54 Thle. (B
12, 1978). Sehr leicht löslich in CS_2 und Aether. Wird von Chromsäure in ein
übergeführt. Jodwasserstoff wirkt reducirend. Mit Brom und Salpetersäure e
Substitutionsprodukte. Vitriolöl liefert leicht eine Sulfonsäure.

Pikrinsaures Pyren (charakteristisch) $C_{16}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, glänzend
Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (HINTZ). Sehr wenig löslich in kaltem
ziemlich leicht in CS_2 und Aether, sehr leicht in Benzol. Kann ohne Zersetzung mit
Alkohol gekocht werden.

Pyrenhexahydrür $C_{16}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Pyren mit
wasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas Phosphor auf 200° (GRAEBE). — Säu
Nadeln. Schmelzp.: 127°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem
etwas weniger in kaltem Alkohol. Verwandelt sich, beim Durchleiten durch eine
Röhre, wieder in Pyren. Die alkoholische Lösung wird von Pikrinsäure nicht g

Dibrompyrenbromid $C_{16}H_8Br_4$. *Darstellung.* Man setzt Pyren, unter ein
Bromdämpfen aus (GRAEBE). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). Fast unl
Alkohol, Aether und Benzol; ziemlich reichlich löslich in Nitrobenzol und Anili

Tribrompyren $C_{16}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in ei
von Pyren in CS_2 (GR.). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in Alkoh
und CS_2, wenig löslich in siedendem Benzol, leicht in heißem Nitrobenzol und

Nitropyren $C_{16}H_9(NO_2)$. *Darstellung.* Man erwärmt Pyren mit einem Ge
gleichen Raumtheilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und Wasser (GR.). — Man
eine conc. wässrige Lösung von Kaliumnitrit mit einer ätherischen Pyrenlösung und g
sam sehr verdünnte Schwefelsäure nach. Nach eintägigem Stehen wird die Aether
destillirt und der Rückstand mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Alkohol und
erwärmt. Hierbei bleibt etwas Dinitropyren ungelöst; das in Lösung gegangene Nitro
wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 580). — Gelbe Na
Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149,5—150,5° (HINTZ). Wenig löslich i
Alkohol, etwas mehr in heißem, leicht in Aether und Benzol.

Dinitropyren $C_{16}H_8(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Pyren mit Sa
(spec. Gew. = 1,45) (GRAEBE). — Feine gelbe Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sic
und zersetzt sich langsam bei weiterem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Alkoh
in Aether, $CHCl_3$, Benzol, reichlicher in Eisessig.

Tetranitropyren $C_{16}H_6(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen v
pyren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GR.). — Glänzende gelbe Blättchen oder bre
(aus Eisessig). Schmilzt etwas oberhalb 300°. Kaum löslich in Alkohol, seh
Aether, Benzol und kaltem Eisessig, wenig in siedendem Eisessig.

Amidopyren $C_{16}H_{11}N = C_{16}H_9.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitro
Zinn und Salzsäure (GOLDSCHMIEDT). — Glänzende, quadratische Blättchen (aus
Alkohol), die sich auf dem Filter zu bronzefarbigen, metallglänzenden Häuten z
legen. Schmelzp.: 116°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkoh
$CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen in Alkohol und Säuren zeigen eine blaue Fluor
um so stärker hervortritt je verdünnter die Lösungen sind. Eine alkoholisc
des salzsauren Salzes färbt Fichtenholzspähne intensiv roth. — $C_{16}H_{11}N.HCl$.
$(C_{16}H_{11}N)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Hell pistaziengrünes Pulver aus mikroskopischen, qu
Blättchen bestehend.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{14}$.

1. **p-Diphenylbenzol** $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von
benzol für sich, oder besser mit Brombenzol C_6H_5Br gemengt, mit Natrium (
164, 168). Bei der Zersetzung von Benzolkalium C_6H_5K mit Bromäthyl oder m
(ABELJANZ, *B.* 9, 11). Entsteht, neben Isodiphenylbenzol, beim Durchleiten v
(SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 174, 230) oder eines Gemenges von Benzol und Toluol (CA
Soc. 37, 712) durch eine glühende Röhre. Beim Schmelzen von Phenol mit Kal
BARTH u. SCHREDER (*B.* 11, 1338), neben Diphenol $C_{12}H_{10}O_2$, einen nicht
Körper, der beim Glühen mit Zinkstaub Diphenylbenzol lieferte. — Kleine

)5°. Siedep.: 383° (CRAFTS); 404—427° (CARNELLEY); 250° bei 45 mm (SCHMIDT, 203, 124). Sehr wenig löslich in siedendem Eisessig und siedendem Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn, leicht in siedendem Benzol; die Lösung in Benzol au. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Verbindet sich nicht mit Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig p-Phenylbenzoësäure l dann Terephtalsäure.

·p-**Diphenylbenzol** $C_{18}H_{12}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Nitriren von p-$C_{18}H_{12}$ Lösung (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 125). — Lange, monokline Nadeln (aus Schmelzp.: 277°. Schwer löslich, in siedendem Eisessig, sehr schwer in Aether, leicht in Nitrobenzol. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und ne oberhalb 290° schmelzende Säure.

›-p-**Diphenylbenzol** $C_{18}H_{11}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von p-$C_{18}H_{12}$ uchender Salpetersäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 127). — Feine, hellgelbe, Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 195°. Wird von CrO_3 und Essigsäure nicht Liefert mit Zinn und Salzsäure eine krystallisirte Base, die bei 169,5° sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst.

Diphenylbenzol. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenyl und p-Diphenyl- Durchleiten von Benzol durch ein glühendes, eisernes Rohr (SCHULTZ, *A.* 3, 129). Das Rohprodukt wird destillirt und das über 360° Siedende mit heißem Alkohol behandelt. Hierdurch geht Isodiphenylbenzol in Lösung. n werden abdestillirt und der Rückstand mit verdünntem, heißem Alkohol beim Erkalten krystallisirt Isodiphenylbenzol. — Lange, sternförmig gruppirte verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85°; Siedep.: 363°. Leicht löslich in ther, Benzol und Eisessig. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt dation mit CrO_3 und Essigsäure Benzoësäure und etwas m-Diphenyl- ?).

oisodiphenylbenzol $C_{18}H_{11}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Iso- l mit rauchender Salpetersäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 130). — Nadeln. 00°. Leicht löslich in heißem Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure nicht Giebt mit Zinn und Salzsäure eine bei 288° schmelzende Base.

asserstoffe $C_{19}H_{16}$.

nylmethan $CH(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylidenchlorid mit Quecksilberphenyl auf 150° (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 907); ent- ner Menge, auch beim Behandeln eines Gemenges von Benzylidenchlorid und Zinkstaub (BÖTTINGER, *B.* 12, 976). Beim Kochen von β-Benzpinakolin d.) mit alkoholischer Kalilauge. Beim Erhitzen eines Gemenges von $(C_6H_5)_2$.CH(OH) und Benzol mit P_2O_5 auf 140° (HEMILIAN, *B.* 7, 1204). deln eines Gemenges von Chloroform und Benzol mit Chloraluminium RAFTS, *J.* 1877, 321); ebenso aus Methylenchlorid (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1526) nzotrichlorid, Benzol und $AlCl_3$ (MAGATTI, *B.* 12, 1468; H. SCHWARZ). —

Man setzt zu einem Gemenge von 200 g Chloroform und 700 g Benzol allmählich .m. Hört die Entwickelung von HCl auf, so erwärmt man auf 60° und trägt m ein, bis kein HCl mehr entweicht (nach 30 Stunden). Man gießt das Produkt ›t die Benzolschicht ab und destillirt sie. Zwischen 200—300° geht Diphenylmethan › 300° destillirt Triphenylmethan, das man durch Destillation und Umkrystallisiren reinigt (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 252; vrgl. H. SCHWARZ, *B.* 14, 1516). — handeln eines Gemenges von Chlorkohlenstoff CCl_4 und Benzol mit Chloraluminium itlich Triphenylmethan (FISCHER). — Glänzende, dünne Blättchen (aus Alkohol). in 3 Modifikationen (LEHMANN, *J.* 1880, 376). Schmelzp.: 92°; Siedep.: 360° 358—359° bei 754 mm (CRAFTS, *J.* 1878, 67). Leicht löslich in Aether, ol und heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und in Eisessig. unverändert aus Toluol, aber aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6. Vitriolöl wirkt mit rauchender Schwefelsäure wird leicht eine Sulfonsäure erhalten. Beim iit Brom und Wasser oder beim Kochen mit Chromsäuregemisch wird Triphe- $C_6H_5)_3$.C(OH) gebildet.

:is von Triphenylmethan. Man löst den Kohlenwasserstoff in kalter, Salpetersäure, fällt mit Wasser, behandelt den Niederschlag mit Zinkstaub und fällt die saure Lösung mit NH_3. Den Niederschlag (p-Leukanilin) mit einigen Tropfen Salzsäure vorsichtig auf einem Platinblech. Es bildet (p-Rosanilin). (Bestätigung durch das Absorptionsspektrum) (FISCHER).

lung mit Benzol $C_{19}H_{16}.C_6H_6$. Große, wasserhelle Krystalle, die an der Luft n. Schmelzp.: 76°. (KEKULÉ, FRANCHIMONT).

Chlortriphenylmethan (Triphenylcarbinolchlorid) $C_{19}H_{15}Cl = (C_6H_5)_3CCl$. *Darstellung.* Man behandelt Triphenylcarbinol mit PCl_5, giefst das Produkt in das 5—6fache Volumen Ligroïn, verdampft die filtrirte Lösung auf ein möglichst kleines Volumen und bringt sie dann in Eiswasser. Das ausgeschiedene Chlorid wird abgesogen und abgepresst (Fischer). — Krystalle. Schmelzp.: 105—115° (HEMILIAN). Zerfällt beim Erhitzen oberhalb 2 in HCl, Triphenylmethan und Phenylendiphenylmethan $C_{19}H_{14}$. Wird von kaltem Wasser langsam, von kochendem sofort in HCl und Triphenylcarbinol gespalten. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Triphenylcarbinoläthyläther. Geht beim Behandeln mit Zink glatt in Triphenylmethan über.

Bromtriphenylmethan $C_{19}H_{15}Br = (C_6H_5)_3CBr$. *Darstellung.* Man setzt ein Gemisch von Triphenylmethan und (1 Mol.) Brom, gelöst in der 3—4fachen Menge CS_2, dem Sonnenlichte aus und reinigt das gebildete Bromid durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1520). — Kleine, rhombische (?) Krystallkörner. Schmelzp.: 152°. Fängt bei 200° an HBr zu entwickeln; zerfällt bei stärkerem Erhitzen in HBr und Phenylendiphenylmethan $C_{19}H_{14}$. Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol nur langsam zersetzt. Zerfällt beim Kochen mit Eisessig und darauf folgendes Versetzen mit Wasser quantitativ in HBr und Triphenylcarbinol.

Bei einem Versuche, wobei Brom im Dunkeln auf Triphenylmethan einwirkte, erhielt SCHWARZ wenig eines in braunen Täfelchen krystallisirenden Bromids $C_{19}H_{11}Br_4$ oder $C_{19}H_{16}Br_4$ (?).

Trinitrotriphenylmethan $C_{19}H_{13}N_3O_6 = CH(C_6H_4.NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen von $C_{19}H_{16}$ in gut gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Man fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag mit kleinen Mengen Eisessig aus (FISCHER). — Kleine, schuppige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 203° (HEMILIAN), 206—207° (Fischer). Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig, Benzol und Aether. Giebt bei der Reduktion p-Leukanilin $C_{16}H_{13}(NH_2)_3$. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Trinitrotriphenylcarbinol oxydirt.

Amidotriphenylmethan $C_{19}H_{17}N = CH(C_6H_5)_2(C_6H_4.NH_2)$. *Bildung.* Durch 15—20stündiges Erhitzen von 10 Thln. Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit 7 Thln. salzsaurem Anilin und 8—10 Thln. Chlorzink auf 150° (O. FISCHER, ROSER, *A.* 206, 1 — Prismen oder Blättchen (aus Aether oder Ligroïn). Krystallisirt aus Benzol, mit Benzol verbunden, in Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Schwache Base. Die Salze sind in kaltem Wasser, sowie in Alkohol, schwer löslich.

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{17}N.C_6H_6$. Lange Nadeln. — $C_{19}H_{17}N.HCl$. — $(C_{19}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, schwer löslich in siedendem Wasser.

Dimethylamidotriphenylmethan $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Base $C_{17}H_{24}N_2$, beim Erwärmen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit Dimethylanilin (PAULY, *A.* 187, 209). Beim Erhitzen gleicher Theile Benzhydrol und Dimethylanilin mit P_2O_5 auf 150° (O. FISCHER, *A.* 206, 113). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$, etwas schwerer in Alkohol. Giebt mit Oxydationsmitteln keine Farbstoffe. Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. — $C_{21}H_{21}N.HCl$. Dickflüssiges Oel (P.). — Auch das Sulfat und Nitrat sind ölig. — $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol (P.)

Jodmethylat $C_{19}H_{15}N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Amidotriphenylmethan mit Jodmethyl und Holzgeist auf 110°; aus Dimethylamidotriphenylmethan und Jodmethyl (FISCHER, ROSER). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 184—18

Diamidotriphenylmethan $C_{19}H_{18}N_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Anilin mit Zinkstaub (BÖTTINGER, *B.* 12, 195; vrgl. *B.* 11. 276 und 841), oder besser mit Zinkchlorid bei 1 (O. FISCHER, *A.* 206, 147). Beim Erwärmen eines Gemenges von salzsaurem Anilin und Bittermandelöl mit Chlorzink entsteht eine Bittermandelölverbindung der Base $C_{19}H_{18}N_2$, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Bestandtheile zerlegt wird. $3C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.N:CH.C_6H_5)_2 + 2H_2O$ — und: $C_6H_5.CH(C_6H_4.N.C_7H_6)_2 + 2H_2O = C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2 + 2C_7H_6O$ (FISCHER). — *Darstellung.* Man reibt 13 Thle. salzsaures Anilin mit der gleichen Menge $ZnCl_2$ zusammen, trägt nach und nach, und unter Erwärmen im Wasserbade, 16 Thle. Bittermandelöl ein. Hierauf fügt man etwas Wasser hinzu und erhitzt 6—10 Stunden lang auf 110—120°. Das Produkt wird mit verd. Schwefelsäure destillirt, der Rückstand mit überschüssiger conc. Natronlauge versetzt und mit Wasser destillirt, um Anilin zu entfernen. Die nicht flüchtige Base wird durch Lösen in verd. Schwefelsäure und Fällen mit viel Wasser vom Harze befreit, endlich mit NH_3 gefällt. Die freie Base wird aus Benzol umkrystallisirt, wobei man ein Benzoladditionsprodukt erhält, das bei 110° alles Benzol abgiebt (FISCHER). — Kugelige Aggregate (aus wasserfreiem Aether

: 139° (F.). Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn. Liefert ındeln mit wässriger salpetriger Säure das Phenol $C_{19}H_{16}O_2$ und beim Behan- salpetriger Säure und Alkohol Triphenylmethan. Wird von Oxydationsmitteln, itzen des salzsauren Salzes auf 150°, oder durch Behandeln der Base mit Alkohol ·anil in einen violetten Farbstoff übergeführt.

indung mit Benzol $C_{19}H_{18}N_2.C_6H_6$. Glänzende Prismen oder kugelige Aggregate. nter theilweiser Zersetzung bei 106° (F.). Ziemlich schwer löslich in Benzol, sehr Ligroïn. — $(C_{19}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird koholischen Lösung durch Aether in fleischfarbigen Flocken gefällt. — Das in Na- llisirende Sulfat ist in absolutem Alkohol schwer löslich.

ımethyldiamidotriphenylmethan (Leukomalachitgrün) $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5$. $N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Bittermandelöl ylidenchlorid und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *A.* 206, 122). Beim von Diamidotriphenylmethan mit Jodmethyl und Holzgeist auf 130° (O. FISCHER,)3). Beim Behandeln von Malachitgrün mit Zink und Salzsäure (DÖBNER, *B.* 13, 2228). — *Darstellung.* Man versetzt ein Gemenge von 10 Thln. Bittermandelöl ıln. Dimethylanilin allmählich mit 20—25 Thln. Chlorzink und erwärmt schließlich bade. Die zähe Masse wird dann mit so viel Wasser vermischt, dass ein nicht zu i entsteht, den man weiter erhitzt, bis nur noch wenig Dimethylanilin vorhanden ist. ättigt hierauf mit Natronlauge und destillirt die flüchtigen Nebenprodukte durch von Wasserdampf ab. Die rückständige Base wird aus Alkohol umkrystallisirt (O. *A.* 206, 122). — Dimorph. Krystallisirt aus Benzol in triklinen (?) Nadeln mit nelzpunkte 102°, aus Alkohol in triklinen Tafeln vom Schmelzp.: 93—94° ·, *B.* 12, 798). Beide Modifikationen lassen sich in einander überführen. in kleinen Mengen unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in .d Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Färbt sich an der ıeller durch Oxydationsmittel, dabei in das Carbinol $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$ d. Schüttelt man die Base mit Braunstein und verd. Schwefelsäure, so wird .dehyd gebildet.

e: O. FISCHER. — $C_{23}H_{26}N_2.2HCl$. Nadeln; geht bei 100° völlig in $C_{23}H_{26}N_2.HCl$ $C_{23}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. Weißer Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen); färbt sich ıuft etwas schmutzig grün. — Pikrat $C_{23}H_{26}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelblichgrüne (aus Alkohol). Schmilzt unter Grünfärbung und Zersetzung. Fast unlöslich in hwer löslich in kaltem Alkohol.

ıethylat $C_{23}H_{26}N_2.(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Tetramethyldi- enylmethan mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° (FISCHER). — Blättchen oder ıs Wasser). Schmilzt bei 218—222°, dabei wieder in $C_{23}H_{26}N_2$ und CH_3J . Ziemlich leicht löslich in Wasser.

ınitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $C_{23}H_{20}(NO_2)_6N_2$. *Darstellung.* tragen von Tetramethyldiamidotriphenylmethan in rothe Salpetersäure (spec. Gew. = 'ISCHER). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei ·mlich leicht in Alkohol und Eisessig.

.trodiamidotriphenylmethan $C_{19}H_{17}N_3O_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.CH(C_6H_4.NO_2)$. *Bil-* Beim Erhitzen von m-Nitrobenzaldehyd mit salzsaurem Anilin und Chlorzink (O. FISCHER, ZIEGLER, *B.* 13, 671). — Hellgelbe Krystalldrusen (aus Aether- Schmelzp.: 136°. Aus der Lösung in Benzol krystallisirt die Verbindung $)_2.C_6H_6$ in citronengelben Krystallen. Dieselbe schmilzt bei 81°; löst sich sehr Aether und Alkohol, schwerer in Benzol und sehr schwer in Ligroïn. Verliert 120° alles Benzol. — Giebt beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure Pseudo- $C_{19}H_{19}N_3$.

ıtrotetramethyldiamidotriphenylmethan $C_{23}H_{25}N_3O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH$. $_2$). *Darstellung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink bei 100° (E. u. R, *B.* 12, 802). — Gelbe Prismen (aus Alkohol), goldgelbe Nadeln (aus Benzol). .: 152°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Bildet mit Säuren farblose Salze. Giebt bei der Oxydation mit Braunstein und r Schwefelsäure m-Nitrobittermandelölgrün.

ıethylat $C_{23}H_{25}N_3O_2.(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von m-Nitrodiamido- m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan mit Holzgeist und Jodmethyl auf 110° ZIEGLER, *B.* 13, 672). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zer- ınd Grünfärbung bei 225°. Verliert, längere Zeit auf 200° erhitzt, alles Jod- ıd hinterlässt $C_{23}H_{25}N_3O_2$.

midotriphenylmethan $C_{19}H_{19}N_3 = CH(C_6H_4.NH_2)_3$. a. p-Leukanilin. Vor- In der rohen *Fuchsinschmelze* (GRAEBE, *B.* 12, 2241). — *Bildung.* Bei der

Reduktion von Trinitrotriphenylmethan mit Zinkstaub und Eisessig (O. u. E. Fis *A.* 194, 272) oder von p-Rosanilin mit Zink oder mit Schwefelammonium (Hofma 1862, 349). p-Nitrobenzaldehyd giebt bei längerem Erhitzen mit salzsaurem A und Chlorzink auf 120° p-Nitrodiamidotriphenylmethan, welches beim Behandeln Zinkstaub glatt in Leukanilin übergeht (O. Fischer, Greiff, *B.* 13, 670). — *Darstel* Eine concentrirte Lösung von p-Rosanilin in überschüssiger Salzsäure wird allmählich mit staub versetzt. Aus der abgegossenen Lösung wird durch conc. Salzsäure salzsaures Leuk gefällt (E. u. O. Fischer, *A.* 194, 268). — Wird von Oxydationsmitteln (Erhitzen mit H Erhitzen mit Salzsäure auf 150°, am leichtesten durch Versetzen der heifsen alkohol Lösung mit Chloranil — Vorlesungsversuch) in p-Rosanilin übergeführt. Liefert Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol Triphenylmethan (Fischer). — $C_{19}H_{19}N_3$ + H_2O. Feine Tafeln (Fischer).

Diazo-p-Leukanilin. Das Chlorid dieser Base $C_{19}H_{13}N_6.Cl_3$ erhält man Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem p-Leukanilin und der Lösung mit Alkohol und Aether (E. u. O. Fischer, *A.* 194, 269). — Kryst sehr schwer. Die verdünnten Lösungen haben eine grünblaue Farbe, welche dur satz starker Säuren verschwindet. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in Sti und Aurin $C_{19}H_{14}O_3$.

Pentamethylleukanilin $C_{24}H_{29}N_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH(C_6H_4.NH.CH_3)$. *Bil* Beim Erhitzen von Pentamethyl-p-Rosanilin mit alkoholischem Schwefelammoniu 100, im Rohr (Hofmann, *B.* 6, 360). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Wenig in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 163—165° (E. Fischer, *B.* 12, 799). — $(C_{24}H_{29}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Grofse dicke Prismen, ziemlich in Wasser.

Hexamethylleukanilin $C_{25}H_{31}N_3 = C_{19}H_{13}[N(CH_3)_2]_3$. *Darstellung.* In Wasserbade erwärmtes Gemenge von 4 Thln. Chloral und 10 Thln. Diamethylanilin tr allmählich 2 Thle. festes Chlorzink ein, säuert die Lösung mit H_2SO_4 an, versetzt mi schüssigem Ammoniak und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt, a Rückstande die flüchtigen Basen durch Wasserdampf abgetrieben und derselbe dann mit ab Alkohol ausgekocht. Hierbei bleibt Hexamethylleukanilin ungelöst (E. u. O. Fischer, *B.* 11, — Kleine Prismen (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 250°. Geht beim Schütteln mit stein und verd. Schwefelsäure quantitativ in Pentamethylrosanilin (Methylviolet Ameisenaldehyd über.

Jodmethylat $C_{28}H_{40}N_3J_3 = C_{19}H_{13}N_3(CH_3)_6.(CH_3J)_3$. *Bildung.* Durch Erhitz 1 Thl. Leukanilin mit 2 Thln. Holzgeist und $2^1/_2$ Thln. Jodmethyl auf 100° (Ho Girard, *B.* 2, 448). Aus p-Nitrobittermandelölgrün durch Behandeln mit Zinkstaub und säure und Erhitzen des gebildeten Reduktionsproduktes (Tetramethyldiamidotri methan) mit Jodmethyl und Holzgeist (E. u. O. Fischer, *B.* 12, 2344). — $(C_{28}H_{40}$ $3PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag (H., G.). — $C_{28}H_{40}N_3J_3 + H_2O$ gelbe Nadeln. Oxydirt sich leicht (H., G.). Schmilzt bei 185° unter starker Gasentwi zur dunkelblauvioletten Flüssigkeit (Fischer). Fast unlöslich in heifsem Alkohol. beim Erhitzen an der Luft Jodmethyl und geht zum Theil in Methylviolett über.

b. **Pseudoleukanilin** $C_{19}H_{19}N_3 = CH(C_6H_4.NH_2)_3$. *Bildung.* Durch Beh von m-Nitrodiamidotriphenylmethan mit Zinkstaub und conc. Salzsäure (O. Fi Ziegler, *B.* 13, 672). — Linsengrofse diamantglänzende Rosetten (aus Aether-L Schmelzp.: 150°. Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in Nadeln, die b schmelzen. Die benzolfreie Base löst sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in und schwer in Ligroïn. Giebt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° einen rein vi Farbstoff, der sich leicht in Wasser und Alkohol löst (Unterschied von p-Leuk — $(C_{19}H_{19}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; sehr leicht lös Wasser, etwas schwerer in Alkohol und noch schwerer in Aether.

Tetramethylpseudoleukanilin $C_{23}H_{27}N_3 = (C_6H_4.NH_2).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bi* Durch Behandeln von m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan oder von m-Nitr mandelölgrün mit Zinkstaub und Salzsäure (E. u. O. Fischer, *B.* 12, 802). — vereinigte Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130°.

Jodmethylat $C_{28}H_{40}N_3J_3 = C_{19}H_{13}[N(CH_3)_2]_3.(CH_3J)_3$. *Bildung.* Durch E der Base $C_{23}H_{27}N_3$ mit Jodmethyl und Holzgeist auf 115—120° (O. u. E. Fisch 12, 802). Aus Pseudoleukanilin mit Jodmethyl und Holzgeist (E. u. O. Fischer, 673). — Krystallisirt sehr schwer. In Wasser sehr leicht löslich. Verliert bei lä Erhitzen auf 200° Jodmethyl und liefert eine Base, die bei der Oxydation einen Farbstoff erzeugt. — $(C_{28}H_{40}N_3Cl_3)_2.3PtCl_4$. Braungelbes Krystallpulver; schwer in Wasser.

Triphenylmethantrisulfonsäure $C_{19}H_{13}(SO_3H)_3$. *Darstellung.* Durch Er

ıylmethan mit rauchender Schwefelsäure (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 908). — nelzen des Kaliumsalzes mit KOH wird ein krystallisirtes Phenol gebildet , *B.* 7, 1205). — $Ba_3(C_{19}H_{13}S_3O_9)_2 + 8H_2O$. Feine Nadeln; löslich in Wasser, Alkohol (H.).

nethyldiamidotriphenylmethansulfonsäure $C_{23}H_{23}N_2(HSO_3)$. *Darstellung.* Base $C_{23}H_{26}N_2O$ (siehe Triphenylcarbinol) in überschüssige, rauchende Schwefelsäure ein gelinde. Die freie Säure wird dann an Natron gebunden (DOEBNER, *B.* 13, 2226). — leln mit rothbraunem Reflex; sehr leicht löslich in heifsem Wasser mit grüner iger in kaltem. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. — Das Na- bildet silberglänzende Blättchen; es löst sich leicht in heifsem Wasser, schwieriger Färbt sich an der Luft bald grün. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Farblose Nadeln, schwer ıltem Wasser, leicht in siedendem. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln.

ŗldiphenyl $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_6H_5$. a. p-Benzyldiphenyl. *Bildung.* Ent- n Isobenzyldiphenyl, beim Behandeln eines Gemenges von Diphenyl und Ben- nit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 433). — *Darstellung.* Man versetzt eine wärmte Lösung von 5 Thln. Diphenyl in 4 Thln. Benzylchlorid mit Zinkstaub und bald die Entwickelung von HCl nachgelassen hat. Was unter 310° übergeht, dient)perationen, vom Rückstande destillirt man die Hälfte ab. Aus dem Destillate ı beim Stehen p-Benzyldiphenyl ab, das man abpresst und dann aus Alkohol um- Das von p-Benzyldiphenyl abfiltrirte Oel wird im luftverdünnten Raume destillirt die im Destillate, nach einigem Stehen, ausgeschiedenen Krystalle. — Blättchen. 85°; Siedep.: 285—286° (bei 110 mm). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, in Aether und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eis- ŗlbenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_5$. (Chromsäuregemisch wirkt nicht ein). Mit ;alpetersäure entstehen harzige Produkte. Löst sich nicht in kaltem Vitriolöl; rmen entweicht SO_3, und das Vitriolöl färbt sich intensiv blauroth. Verbindet nit Pikrinsäure.

ızyldiphenyl (o-Benzyldiphenyl?). *Bildung.* Siehe p-Benzyldiphenyl. — :h aus heifsen Lösungen ölig aus; bei langsamen Verdunsten entstehen mono- :ln. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 283—287° (bei 110 mm). In Lösungsmitteln lich als p-Benzyldiphenyl. Wird von gewöhnlichem Chromsäuregemisch nicht : mit CrO_3 und Eisessig tritt totale Verbrennung ein. Giebt mit Brom ein titutionsprodukt, aus dem sich beim Stehen Krystalle ausscheiden. Verhält Pikrinsäure und Vitriolöl wie das p-Derivat, nur ist die Lösung in Vitriolöl

wasserstoffe $C_{20}H_{18}$.

myltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von mit salpetriger Säure und Alkohol (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 282). — *g.* 100 g Leukanilin werden in 500 g Vitriolöl gelöst und die Lösung in Portionen , nach Zusatz von 5 ccm Wasser, in der Kälte mit salpetriger Säure gesättigt. Die ; salpetrige Säure wird durch Luft abgeblasen und die Lösung dann in je 250 g kohols allmählich eingetragen. Alle Flüssigkeiten werden hierauf durch höchst conc. :nau neutralisirt, die Lösungen auf ¼ des Volumens eingedampft, mit Wasser ver- it Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, destillirt den Rückstand und das Destillat aus Holzgeist um. — Prismen, zu kugeligen Aggregaten vereinigt. 59—59,5°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Aether, Benzol, hwer in kaltem Alkohol und Holzgeist. Geht beim Behandeln mit CrO_3 und Diphenyltolylcarbinol $C_{20}H_{17}(OH)$ über. Liefert beim Behandeln mit rauchender re, neben anderen Produkten, ein Trinitroderivat, aus dem durch Behandeln aub und Essigsäure Leukanilin und aus diesem gewöhnliches Rosanilin dar- den kann.

idodiphenyltolylmethan (Leukanilin) $C_{20}H_{21}N_3 = (NH_2.C_6H_4)_2.CH.$ $.CH_3]$. *Darstellung.* Durch Digeriren eines Rosanilinsalzes mit Schwefelammonium *J.* 1862, 349). [HOFMANN wandte bei seinen Versuchen käufliches Rosanilin Hauptmenge allerdings aus der Verbindung $C_{20}H_{21}N_3O$ (gebildet aus Anilin und esteht. Daneben kommt aber in demselben ein isomeres Rosanilin und p-Rosanilin ror. Es ist daher zweifelhaft, ob sich die nachfolgenden Angaben auf ein völlig :ukanilin beziehen]. — Wird aus den Salzen, durch NH_3, als flockiger Nieder- illt; kleine Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 100°. Schwer ochendem Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Wird von nitteln (Erhitzen mit Arsensäure u. s. w.) in Rosanilin übergeführt. —

$C_{20}H_{21}N_3.3HCl + H_2O$. — $(C_{20}H_{21}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser, wird durch heifses zersetzt. — $C_{20}H_{21}N_3.3HNO_3$. Nadeln, zersetzt sich bei 100

Triphenylleukanilin $C_{38}H_{33}N_3 = C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3N_3$. *Bildung.* Beim Behande alkoholischen Lösung von käuflichem Triphenylrosanilin mit Zink und Sa (HOFMANN, *J.* 1863, 418). — Sprödes Harz. Verbindet sich nicht mit Säuren. in Alkohol und Aether. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Triphenylr übergeführt.

Diazoleukanilin. *Bildung.* Man erhält das salzsaure Salz beim Einlei salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem Leukanilin. Es wird aus dieser durch Zusatz von Alkohol und Aether, als eine klebrige, hellgelbe Masse gefäll O. FISCHER, *A.* 194, 281). — Diazoleukanilinsulfat liefert beim Kochen mit Wa Aurin $C_{20}H_{16}O_3$. — $C_{20}H_{15}N_6Cl_3.3Au.Cl_3 + H_2O$. Schwer löslich.

2. **p-Diphenyltolylmethan** $(C_6H_5)_2.CH(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Beim Behande Gemenges von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ und Toluol (HEMILIAN, *B.* 7, 12(von p-Phenyltolylcarbinol $C_6H_5.CH(C_6H_4.CH_3).OH$ und Benzol (E. u. O. Fisc 194, 263) mit P_2O_5. — Feine Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 71° (F.); unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und schwieriger in Ligroïn. Giebt bei der Oxydation erst ein Carbinol $C_{20}H_{18}O$ u eine Säure $C_{20}H_{16}O_2$.

3. **Dibenzylbenzole** $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol entstehen, neben Diphenylmethan, zwe Dibenzylbenzole, und zwar die α-Modifikation in gröfserer Menge (ZINCKE, *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Methylal und Benzol mit Vitriolöl entst selben Produkte: Diphenylmethan, β- und viel α-Dibenzylbenzol (BAEYER, *B* ZINCKE, *B.* 9, 31).

α-Dibenzylbenzol. *Darstellung.* Man behandelt das Gemenge der beide wasserstoffe mit Aether, worin sich β-$C_{20}H_{18}$ leichter löst, und dann mit Alkohol, worin weniger löslich ist (ZINCKE). — Flache, starkglänzende Blättchen. Schmelzp.: 86 löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem wenig löslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt bei dation mit CrO_3 α-Dibenzoylbenzol $(C_6H_5.CO)_2.C_6H_4$ und etwas α-Benzoylbe $C_{14}H_{10}O_3$.

Tetrachlordibenzylbenzol $C_{20}H_{14}Cl_4 = (C_6H_5.CCl_2)_2.C_6H_4$. Siehe Diben (Diketone $C_nH_{2n-26}O_2$).

β-Dibenzylbenzol. Lange, schmale, flache Nadeln (aus Alkohol). Schm Viel leichter löslich als α-$C_{20}H_{18}$. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Gieb Oxydation mit CrO_3 β-Dibenzoylbenzol und etwas β-Benzoylbenzoësäure.

Ein Gemenge von α- und β-Dibenzylbenzol krystallisirt aus heifsem A langen, glänzenden Spiefsen, die constant bei 83—84° schmelzen.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{20}$.

1. **Dibenzyltoluol** $CH_3.C_6H_3(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, wahrschei oder mehr isomeren Modifikationen, als Nebenprodukt bei der Darstellung vo toluol aus Benzylchlorid, Toluol und Zinkstaub (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1154). - aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 392—396°; 280—285° bei 30—40 mm; spe 1,049. Fluorescirt. Spaltet sich beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Wasserstoff, Anthracen und Isoanthracen. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäu bei der Oxydation Diketone $C_{21}H_{16}O_2$, 2 isomere Säuren $C_{21}H_{14}O_4$, eine Säure CO_2, Essigsäure und Benzoësäure.

2. **Phenylditolylmethan** $(CH_3.C_6H_4)_2.CH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erh β-Phenyltolylpinakolin $(CH_3.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ mit Natronkalk auf 300°. ($NaOH = C_{21}H_{20} + C_7H_5O_2.Na$ (Benzoësäure) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 70). Prismen oder warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Sehr lei in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, weniger leicht in Ligroïn, kaltem Alkohol un

Tetramethyldiamidophenylditolylamin $C_{25}H_{30}N_2 = C_6H_5.CH.[C N(CH_3)_2]_2.(CH:N(CH_3)_2:CH_3 = 1:2:4)$. *Darstellung.* Man erhitzt einige St ein Gemenge von 5 Thln. Dimethyl-m-Toluidin und 2 Thln. Benzaldehyd mit soviel eine breiartige Masse entsteht, auf 120—130°, wäscht das Produkt mit Wasser und en aldehyd und Dimethyltoluidin durch Destillation mit Wasser. Die rückständige B verd. H_2SO_4 gelöst, mit NH_3 gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. (O. FISCH 808). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 109°. Fast unlöslich in Wasser, leicht Benzol, heifsem Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Verbindet sich mi

…r nicht mit Essigsäure. Liefert bei der Oxydation keinen Farbstoff. — …HCl.PtCl$_4$ + 2H$_2$O. Gelber Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in gold…stäЛlchen.

…wasserstoffe $C_{22}H_{22}$.

…yltriphenylmethan $C_3H_7.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Das **Tetramethyl…erivat** $C_{26}H_{32}N_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ entsteht bei mehrtägigem … von Cuminol mit Dimethylanilin, Chlorzink und wenig Wasser bei 120° (O. …*A.* 206, 139). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Liefert …ndeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure einen blaugrünen Farb… der Einwirkung von conc. Salpetersäure scheint Hexanitrotetramethyldiamido…ethan $C_6H_3(NO_2)_2.CH[C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)_2]$ (Schmelzp.: 206°) zu entstehen

…: ZIEGLER, *B.* 13, 786. — $C_{26}H_{32}N_2.2HCl$. Zerfließliches Krystallpulver; — $C_{26}H_{32}N_2$. … Gelb, krystallinisch, wenig löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.
…t. $C_{26}H_{32}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Zeisiggrüne Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. …ei 200°.
…ethylat $C_{26}H_{32}N_2.(CH_3J)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in kaltem …hr leicht in heißem (Z.).

…wasserstoff $C_{25}H_{28}$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Ditolyl…m Behandeln eines Gemenges von Paraldehyd und Toluol mit Vitriolöl (O. …*B.* 7, 1194). — Flüssig. Siedep.: 350—360°. Giebt bei der Oxydation mit …regemisch eine Säure.

XXXVIII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-24}.

…wasserstoffe $C_{18}H_{12}$.

…sen $\begin{matrix}C_6H_4.CH\\ \vert \quad \Vert\\ C_{10}H_6.CH\end{matrix}$ (LIEBERMANN, *A.* 158, 299; E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 270). …*nen.* In den am höchsten siedenden Antheilen des Steinkohlentheers und des …s Fetten und Oelen (LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 136; WILLIAMS, *J.* 1855, 633); …kohlentheer (ADLER, *B.* 12, 1891). — *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei …lation des Bernsteins (PELLETIER, WALTER, *A.* 48, 345). Beim Durchleiten …fe von Benzylnaphtlylmethan $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$ durch eine glühende Röhre …R, GRAEBE, *B.* 12, 1079). — *Darstellung.* Die zuletzt übergehenden Antheile des …theers bestehen aus Pyren und Chrysen, die man durch Waschen mit kaltem Schwefel… trennt. Das Chrysen bleibt ungelöst und wird durch Umkrystallisiren aus Xylol … Um den hartnäckig anhängenden gelben Farbstoff zu entfernen, kocht man das …it Alkohol und etwas Salpetersäure, wodurch der Farbstoff zerstört wird (LIEBER… SCHMIDT stellte durch Erhitzen von chrysenhaltigem Anthracen mit Alkohol und …e das schwer lösliche Dinitroanthrachinonchrysen dar und zerlegte dann dieses mit …Salzsäure. Das Chrysen wurde, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, sofort farblos … — Schuppen oder rhombische, flache Oktaëder (aus Benzol oder Eisessig). …ne intensiv rothviolette Fluorescenz. Schmelzp.: 250°. 100 Thle. absoluter …sen bei 16° 0,097 Thle. und bei Siedehitze 0,17 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen …4 Thle. und bei 100° 5,39 Thle (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr wenig löslich in kaltem …S$_2$, Eisessig; ziemlich löslich in kochendem Benzol oder Eisessig. Dampfdichte …er. = 7,89) (KNECHT, *B.* 10, 2075). Wird von CrO$_3$ und Essigsäure zu …on $C_{18}H_{10}O_2$ oxydirt. Chlor, Brom und Salpetersäure wirken substituirend. …felsäure entsteht eine Sulfonsäure. Natriumamalgam ist ohne Wirkung: auch …tzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° findet keine Reduktion statt. **…stisch für Chrysen** sind seine Verbindungen mit Pikrinsäure und besonders mit **…hrachinon** (s. d.).
…t $C_{18}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Benzollösungen von …d Pikrinsäure (S.). — Lange, rothe Nadeln (GALLETLY, *J.* 1864, 532). Wird durch … seine Componenten zerlegt, ist aber bei Gegenwart von alkoholischer Pikrinsäure be…).

…orchrysen $C_{18}H_{10}Cl_2$. *Darstellung.* Beim Ueberleiten von Clor über Chrysen …SCHMIDT). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 267°. Kaum löslich in kochen…

dem Alkohol CS_2, Aether. Sublimirt in Nadeln. Wird von alkoholischer Kali nur beim Erhitzen im Rohr angegriffen.

Trichlorchrysen $C_{18}H_9Cl_3$. *Darstellung.* Durch Ueberleiten von Chlor über Chry bei 160—170° (SCHMIDT). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 300°. Lö sich nur in siedendem Benzol in erheblicher Menge.

Dekachlorchrysen $C_{18}H_2Cl_{10}$. *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorchrysochin beim Erhitzen von Chrysochinon mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 200° (LIEBERMANN, A. 1 313). — Gelbrothes Harz; sehr schwer löslich.

Dibromchrysen $C_{18}H_{10}Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Chry in CS_2 mit Brom (SCHMIDT). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 273°. Ä schwer löslich in Lösungsmitteln. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigs Chrysochinon. Sublimirt unzersetzt. Alkoholisches Kali scheidet erst bei 170—180° Br kalium ab und erzeugt zugleich Chrysen. Auch beim Glühen mit Kalk wird Chrysen regene

Bei der direkten Einwirkung von Brom auf Chrysen scheinen Tetra- und Pent bromchrysen zu entstehen (S.).

Nitrochrysen $C_{18}H_{11}(NO_2)$. *Darstellung.* Man erwärmt möglichst fein verthei Chrysen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) im Wasserbade (S.). Das gelbe Chrysen l sich auch durch Kochen mit absolutem Alkohol und etwas Salpetersäure (spec. Gew. = nitriren, das farblose nicht (L.). Das Produkt wird sublimirt und das Sublimat aus Be umkrystallisirt. — Dicke, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 209° (L.). Sublimirt un setzt. Wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2, leichter in Benzol und Eisessig.

Dinitrochrysen $C_{18}H_{10}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt fein vertheiltes Ch mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), sublimirt das Produkt und krystallisirt das Sublimat Benzol um (S.). — Feine gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Kaum löslich in Alk Aether, Benzol, wenig löslich in siedendem Eisessig.

Tetranitrochrysen $C_{18}H_8(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Chrys rauchender Salpetersäure (L.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in den ge lichen Lösungsmitteln; wenig löslich in siedendem Eisessig. Nicht sublimirbar; ve heftig bei starkem Erhitzen.

Tribromdinitrochrysen $C_{18}H_7Br_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Uebergießen Tetranitrochrysen mit Brom (ADLER, *B.* 12, 1894). — Gelbrothe Nadeln (aus Alk Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, schwerer in Benzol und Aether.

2. **Isochrysen** (Triphenylen). *Bildung.* Entsteht, als Nebenprodukt, bei der stellung von Diphenyl durch Behandeln von Brombenzol mit Natrium (SCHULTZ, A 229). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Verbindet sich nich Pikrinsäure.

Aus den Nebenprodukten von der Darstellung des Diphenyls, durch Zerlege Benzoldampf in der Hitze, isolirten SCHMIDT und SCHULTZ (*A.* 203, 135) bei schmelzendes Triphenylen. Dasselbe gab mit Pikrinsäure eine orangegelbe Verbi

3. **Kohlenwasserstoff** $C_{18}H_{12}$ im **Braunkohlentheer.** *Darstellung.* Die hoch den Oele des Braunkohlentheers werden mit Benzol und Pikrinsäure versetzt und das aus Pikrat durch NH_3 zerlegt. Es resultirt ein Oel, das, in CS_2 gelöst und anhaltend mit oder Brom behandelt, krystallisirte Verbindungen $C_{18}H_8Cl_4$, resp. $C_{18}H_8Br_4$ liefert. Diese man mit Zinkstaub und erhält dadurch die Stammsubstanz (?) $C_{18}H_{12}$ (BURG, *B.* 9, 12 Blätter, grüngelb fluorescirend. Schmelzp.: 122°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, CS_2. Beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure entsteht ein rothb amorpher Körper $C_{10}H_6O_2$ (?), der sich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessi Brom, in die Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffes eingetragen, erzeugt ei kochendem Benzol) in kleinen Nadeln krystallisirendes Tribromderivat $C_{18}H_9Br_3$. Bromiren des direkten Produktes aus Theeröl entsteht aber ein Tetrabromde und est daher zweifelhaft, ob der aus dem Produkt $C_{18}H_8Br_4$ erhaltene Kohlenwas im Braunkohlentheer enthalten ist. — Die Derivate $C_{18}H_8Cl_4$ und $C_{18}H_8Br_4$ lös nur in siedendem Xylol und krystallisiren daraus in kleinen Nadeln.

4. **Kohlenwasserstoff** $C_{18}H_{12}$ (?), *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge Behandeln eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Naphtalin mit Chloralu (ADOR, CRAFTS, *Bl.* 34, 532). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 181—186°. sublimirbar und nicht destillirbar. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Gie harziges Nitroderivat und ein krystallisirtes, bei 112° schmelzendes Bromderivat.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{14}$.

Diphenylenphenylmethan $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, nebe

an, beim Erhitzen von Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3.CCl$ über 200° (HEMILIAN, E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 256). Beim Erhitzen von 10 Thln. Fluorenalkohol OH) mit 12 Thln. P_2O_5 und Benzol auf 140—150° (HEMILIAN, *B.* 11, 202, teht auch in sehr kleiner Menge bei der Destillation von Benzoësäure 'RANCHIMONT, *B.* 5, 910) oder Phtalsäure (MILLER, *Ж.* 11, 259); etwas mehr r Destillation von Baryumbenzoat erhalten (BEHR, *B.* 5, 971). — *Darstellung.* rt Bromtriphenylmethan (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1522). — Feine Nadeln (aus Schmelzp.: 145,5°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Aether, dendem Eisessig und Benzol. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Liefert deln mit Chromsäuremischung o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$. Wird von lgam, und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220°, nicht

ndiphenylenphenylmethan $C_{19}H_{12}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von ie heifse, eisessigsaure Lösung von $C_{19}H_{14}$ (BEHR). — Federförmige Krystalle. 181—182°.

mdiphenylenphenylmethan $C_{19}H_{11}Br_3$. *Darstellung.* Durch direktes Bromiren BEHR). — Glänzende Körner. Schmelzp.: 167—171°.

vasserstoffe $C_{20}H_{16}$.

nylentolylmethan $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von hol $(C_{12}H_8)CH(OH)$ mit Toluol und P_2O_5 auf 140° (HEMILIAN, *B.* 11, 203). seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 128°. Verbindet sich nicht mit Pikrin- ɔt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine Säure.

lfluoren $C_6H_5.CH_2.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\C_6H_4\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges ı und Benzylchlorid mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 443). — Blättchen l). Schmelzp.: 102°.

lanthracenhydrür — siehe Phenylanthracen $C_{20}H_{14}$.

XXXIX. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-26}.

vasserstoffe $C_{20}H_{14}$.

ylanthracen $C_6H_5.C_{14}H_9$. *Bildung.* Beim Glühen von Phenylanthrol mit Zinkstaub (BAEYER, *A.* 202, 61). Entsteht auch in sehr geringer Menge n von Diphenylphtalid und von Triphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_2$ mit BAEYER). - Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich me in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen besitzen eine rescenz. Giebt beim Kochen mit CrO_3 und Eisessig Phenyloxanthranol >C(C$_6$H$_5$).OH. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Giebt mit re eine rothe, krystallisirte Verbindung.

rür $C_{20}H_{16}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylanthracen oder von ethancarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor 70° (BAEYER). — Krystalle. Schmelzp.: 120—120,5°. Destillirt unzersetzt. ch in der Wärme in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen blaue Fluorescenz. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Phenyloxanthranol oxydirt. Pikrinsäure eine bräunlichrothe, krystallisirte Verbindung. Liefert beim it Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen krystallisirten Kohlenwasser- $_{18}$ oder $C_{20}H_{20}$, der bei 86—88° schmilzt.

htyle $(C_{10}H_7)_2$. a. *αα*-Dinaphtyl. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner ı Erhitzen einer Benzollösung von Bromnaphtalin mit Natrium; entsteht, neben einer Säure $C_{20}H_{14}O_4$ u. a. Körpern, beim Kochen von Naphtalin mit Braun- chwefelsäure (F. LOSSEN, *A.* 144, 77). Entsteht, neben 2 isomeren Dinaphtylen, leiten der Dämpfe von Naphtalin und $SbCl_3$ oder $SnCl_4$ durch ein glühendes H, *B.* 10, 1272, 1603; *Soc.* 35, 225). — *Darstellung.* Man kocht Naphtalin mit nd Schwefelsäure, die mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Wasser verdünnt dann mit Wasser und kocht den filtrirten Niederschlag wiederholt mit Alkohol aus. wird verdunstet und der Rückstand destillirt. Was über 360° übergeht, wird fgefangen und wiederholt aus Alkohol und Ligroïn (unter Zusatz von Thierkohle)

umkrystallisirt (SMITH, *Soc.* 35, 225). — Rhomboidale Tafeln. Schmelzp.: 154°. D unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, leicht in C Benzol.

Hexachlordinaphtyl $C_{20}H_8Cl_6$. *Darstellung.* Durch anhaltendes Durchle Chlor durch eine Lösung von Dinaphtyl in CS_2 (LOSSEN). — Gelbes Harzpulver. W Natriumamalgam in Dinaphtyl zurückverwandelt.

Dibromdinaphtyl $C_{20}H_{12}Br_2$. Lange, dünne, monokline Prismen (aus Schmelzp.: 215°. Unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Alkohol, etwas leichter in leicht in Benzol, äufserst leicht in CS_2. Sehr beständig (LOSSEN).

Hexabromdinaphtyl $C_{20}H_8Br_6$. Gelbes Harz. Leicht löslich in Aether, in Alkohol (LOSSEN).

Tetranitrodiphenyl $C_{20}H_{10}(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von in rauchende Salpetersäure (LOSSEN). — Orangegelbes, amorphes Pulver. Löslich in

b. $\alpha\beta$-Dinaphtyl *Bildung.* Entsteht, neben $\beta\beta$-Dinaphtyl, beim Durchle Dämpfe von Naphtalin und $SnCl_4$ durch eine rothglühende Röhre (SMITH, *J.* 18 Das Produkt wird mit kaltem Ligroïn ausgezogen und die beiden in Lösung ge Modifikationen des Dinaphtyls durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Ligroïn ge Kleine, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 76° (SMITH, *Soc.* 35, 227). In Alkoh und Benzol leichter löslich als $\beta\beta$-Dinaphtyl. Leicht löslich in Ligroïn.

c. $\beta\beta$-Dinaphtyl (Isodinaphtyl). *Bildung.* Beim Durchleiten von Naphtali durch ein rothglühendes Rohr (SMITH, *J.* 1870, 568); entsteht, neben $\alpha\alpha$ und α tyl, beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin und $SbCl_3$ oder $SnCl_4$ glühendes Rohr (SMITH, *B.* 10, 1272, 1603). Beim Eintropfen einer Lösung v talin in $CHCl_3$ oder CCl_4 in eine glühende Röhre; beim Ueberleiten eines von Naphtalin und Bromnaphtalin über glühenden Natronkalk (SMITH, *Soc.* 35 Schwach blau fluorescirende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 187°. Schwer Alkohol und Aether, leichter in kochendem Benzol, leicht in CS_2.

Tetrachlordinaphtyl $C_{20}H_{10}Cl_4$. Amorph, leicht löslich in Aether, w Alkohol (SMITH, POYNTING, *J.* 1874, 446).

Durch anhaltendes Erhitzen mit $SbCl_5$, zuletzt bis auf 350°, zerfällt Is in Perchlorbenzol C_6Cl_6 und Perchloräthan C_2Cl_6, ohne dabei Perchlordiphenyl (SMITH, *B.* 12, 2131).

Heptabromdinaphtyl $C_{20}H_7Br_7$. Gleicht dem Tetrachlordinaphtyl (SMITH, P

Dinaphtylsulfonsäuren. 1. α-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben de beim Erhitzen von Isodinaphtyl mit überschüssigem Vitriolöl auf 140—1 bindet das Säuregemenge an Baryt und erhält, beim Eindampfen, zunächst Kr β-Salzes (SMITH, *J.* 1877, 391). — Kleine, gelbliche Schuppen. Leicht löslich i ziemlich leicht in Aether, wenig in Alkohol.

2. β-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 4 Thle. Isodinaphtyl mit 2 Thln. V 180—190° (SMITH). — Gleicht der α-Säure, ist aber weniger löslich, ebenso ihr

2. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{16}$.

1. **α-Dinaphtylmethan** $(C_{10}H_7)_2.CH_2$. *Darstellung.* In eine kaltgehaltene 5 Thln. Naphtalin und 1 Thl. Methylal in 20 Thln. Chloroform giefst man allmähli Vitriolöl. Man lässt, unter häufigem Schütteln, 12 Stunden lang stehen, giebt dan Wasser hinzu und destillirt das Chloroform ab. Den Rückstand filtrirt man, kocht d schlag mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand 300° Siedende wird für sich aufgefangen und aus Alkohol umkrystallisirt (GRABOW 1605). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Destillirt unzersetz 360°. Löslich in 15 Thln. siedendem und in 20 Thln. kaltem Alkohol; sehr Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Chromsäuregemisch sehr schwer angegriffen

Pikrat $C_{21}H_{16}.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Vermischen der heifsen Lösungen b ponenten, in Chloroform, in rothgelben Prismen erhalten. — Schmelzp.: 142—143°.

Dibromdinaphtylmethan $C_{21}H_{14}Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung des Kohlenwasserstoffes mit Brom (GR.). — Kurze Nadeln (aus Alkohol-Benzol). 193°. Siedet unter geringer Zersetzung. Wird von alkoholischem Kali nicht Ziemlich schwer löslich in Alkohol, viel leichter in $CHCl_3$, Aether, Benzol.

Tetranitrodinaphtylmethan $[C_{10}H_5(NO_2)_2]_2.CH_2$. *Darstellung.* Durch A 1 Thl. Dinaphtylmethan in 10 Thln. rauchender Salpetersäure (GR.). — Scheidet sich, a petersauren Lösung, in rhombischen Blättchen ab. Zersetzt sich bei 260—270 schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig; ziem löslich in Anilin.

2. **β-Dinaphtylmethan** $(C_{10}H_7)_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des B

äure $(C_{10}H_7)_2$.CO mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° (M. RICHTER, ?8). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 92° Leicht löslich in Alkohol und

mdinaphtylmethan $C_{21}H_{14}Br_2$. Schmelzp.: 164° (R.).
nitrodinaphtylmethan $C_{21}H_{12}(NO_2)_4$. Schmelzp.: 150—160° (R.).

ylphenanthren $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2.C_6H_3.CH \\ C_6H_4.CH\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges nthren und Benzylchlorid mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 444). Das ird destillirt, das Destillat abgepresst, mit Alkohol extrahirt und dann aus krystallisirt. — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 155—156°. Sehr lich in Alkohol, leichter in Benzol. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und ıenanthrenchinon und Benzoësäure.

tyläthan $C_{22}H_{18} = (C_{10}H_7)_2.CH.CH_3$.
ıhtyltrichloräthan $C_{22}H_{15}Cl_3 = (C_{10}H_7)_2.CH.CCl_3$ entsteht in 2 isomeren ınen beim Zusammenmischen von 3 Thln. Chloral mit 6 Thln. Chloroform, ıphtalin und 6 Thln. Schwefelsäure. Man setzt später noch 6 Thle. rauchende ıre hinzu, giefst dann in 15—20 Thln. Wasser, destillirt das Chloroform ab den unlöslichen Niederschlag mit 10—15 Thln. Alkohol aus. Den Rückstand mit dem gleichen Gewicht Benzol und erhält beim Erkalten Krystalle von ltrichloräthan (GRABOWSKI, *B.* 11, 298).
ıaphtyltrichloräthan konnte bis jetzt nicht frei von der β-Form erhalten s ist in Alkohol bedeutend löslicher als Letzteres. Zerfällt bei der Destillation d Dinaphtyldichloräthylen.
ıaphtyltrichloräthan. Krystalle. Schmelzp.: 156°. Unlöslich in kaltem enig löslich in siedendem und in Aether, sehr leicht in Benzol, $CHCl_3$ und ırfällt bei der Destillation oder beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Dinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{14}Cl_2$. Wird von Chromsäuregemisch nicht ange- rom und Salpetersäure wirken substituirend. Beim Glühen mit Zinkstaub Naphtalin, Dinaphtylacetylen $C_{22}H_{14}$ und Dinaphtylanthrylen $C_{22}H_{12}$.
nitrodinaphtyltrichloräthan $C_{22}H_{11}(NO_2)_4Cl_3$. *Darstellung.* Durch Auflöseu β-$C_{22}H_{15}Cl_3$ in 10 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure (GRABOWSKI). — Krystall- :hmelzp.: 258°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

XL. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-28}.

tyläthylen $C_{22}H_{16} = (C_{10}H_7)_2.C:CH_2$.
aphtyldichloräthylen $C_{22}H_{14}Cl_2 = (C_{10}H_7)_2.C:CCl_2$. *Bildung.* Bei der Destil- α-Dinaphtyltrichloräthan mit 1/5 Thln. CaO (GRABOWSKI, *B.* 11. 299). Das :t wird in möglichst wenig heifsem Benzol gelöst, das beim Erkalten auskrys- β-$C_{22}H_{14}Cl_2$ abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol isirt. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 149—150°. Ziemlich ılich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem, sehr leicht in Aether, Benzol,

nitrodinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{10}Cl_2(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Auf- α-$C_{22}H_{14}Cl_2$ in rauchender Salpetersäure. — Schmelzp.: 213—214°.
aphtyldichloräthylen $C_{22}H_{14}Cl_2$. *Darstellung.* Durch Destillation von β-Di- ıloräthan (GRABOWSKI). — Kurze prismatische Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: let oberhalb 360°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und $CHCl_3$, in Benzol. Liefert, in $CHCl_3$ gelöst, mit Brom ein Substitutionsprodukt.
nitrodinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{10}Cl_2(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Nitriren $_{14}Cl_2$. — Schmelzp.: 292—293°.

ylnaphtylmethan $C_{23}H_{18} = (C_6H_5)_2.CH(C_{10}H_7)$. *Darstellung.* Durch 4—5 :rhitzen von 10 Thln. Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit 15 Thln. Naphtalin und 15 auf 140—145° (LEHNE, *B.* 13, 358). — Krystallisirt, je nach dem Lösungs- 2 Modifikationen, die bei 134 und bei 149° schmelzen und sich in einander über- sen. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol und Ligroïn, leichter in Aether sig, sehr leicht in Benzol. Sublimirt unzersetzt. Giebt beim Behandeln mit ·egemisch eine kleine Menge einer bei 205—206° schmelzenden Säure.

XLI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-30}.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{14}$.

1. **Dinaphtylacetylen** $C_{10}H_7.C:C.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinaphtyltrichloräthan mit Zinkstaub oder besser mit (10 Thln.) Natronkalk (GRABOWSKI, B. 11, 301). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Destillirt (unzersetzt?) oberhalb 360°. Löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit kalter, rauchender Salpetersäure eine noch nicht bei 360° schmelzende Nitroverbindung.

2. **Picen.** *Vorkommen.* In den pechartigen Rückständen von der Destillation des Braunkohlentheers und des Petroleums. Geht als letztes Produkt über bei der Destillation dieser Rückstände bis zur Trockne und wird aus dem Destillat durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Cumol gereinigt (BURG, B. 13, 1834; GRAEBE, WALTER, B. 14, 175. Siehe Benzerythren s. unten). — Grofse, farblose, blau fluorescirende Blätter. Schmelzp.: 337—339° (cor.: 345°) (B.); Siedep.: 518—520° (G., W.). Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w.; wenig löslich in kochendem Benzol, $CHCl_3$, Eisessig, leichter in kochendem Cumol. Löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Liefert beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure ein Chinon $C_{22}H_{12}O_2$.

Dibrompicen $C_{22}H_{12}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von in $CHCl_3$ gelöstem Brom in, mit $CHCl_3$ übergossenes, Picen (BURG). — Feine Nadeln (aus Xylol). Unlöslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig; leicht löslich in kochendem Xylol. Schmelzp.: 294—296°. Wird von rauchender Salpetersäure sehr schwer angegriffen. Liefert beim Erhitzen mit Kalk Picen.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{18}$.

1. **Triphenylbenzol** $C_6H_3(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Acetophenon. $3CH_3.CO.C_6H_5 = C_{24}H_{18} + 3H_2O$ (BERTHOLD, ENGLER, B. 7, 1123). — Rhombische Tafeln (aus Aether; vrgl. ARZRUNI, J. 1877, 393). Schmelzp.: 169—170°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in wässrigem Alkohol, Aether und CS_2, leicht in Benzol.

Bromtriphenylbenzol $C_{24}H_{17}Br$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von $C_{24}H_{18}$ in CS_2. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (B., E.).

Trinitrotriphenylbenzol $C_{24}H_{15}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von $C_{24}H_{18}$ mit rauchender Salpetersäure (B., E.). — Sublimirt in gelben Blättchen.

2. **Benzerythren** $C_{24}H_{18}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Diphenyl u. s. w., beim Durchleiten von Benzoldampf durch ein glühendes Rohr (SCHMIDT, SCHULTZ, A. 203, 134). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 307—308°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kochendem Eisessig und in kaltem Benzol. Löst sich mit grüner Farbe in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure.

Vielleicht identisch mit Picen $C_{22}H_{14}$ (S. oben).

3. Diphenylphenylenmethan $C_{25}H_{20} = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH_2$.

Darstellung. Man löst 15 g Diphenyl in 250 g Eisessig, giebt 5 g Methylal und dann wenig einer Mischung aus gleichen Raumtheilen Eisessig und Schwefelsäure hinzu. Nach 24 stündigem Stehen, wird, innerhalb eines Tages, ein Gemisch aus 100 g Eisessig und 100 g Vitriolöl zugesetzt und nach 12 Stunden noch 200 g Vitriolöl (WEILER, B. 7, 1188). $2(C_6H_5.C_6H_5) + CH_2O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH_2 + H_2O$. — Kleine, monokline Krystalle (aus Benzol). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 162°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Löst sich mit blauer Farbe in Vitriolöl. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Diphenyl-Phenylketon $C_{25}H_{16}O$.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{22}$.

1. **Tetraphenyläthan** $(C_6H_5)_2.CH.CH.(C_6H_5)_2$ (?). *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzophenon $(C_6H_5)_2.CO$ mit Zinkstaub (STAEDEL, A. 194, 310). Bei 6—8 stündigem Erhitzen von Benzpinakon $(C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° (GRAEBE, B. 8, 1055). Beim Kochen einer essigsauren Lösung von Diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ oder dessen Aether $(C_{13}H_{11})_2O$ (ZAGUMENNY, Ж. 12, 431) mit Zink und Salzsäure (ZAGUMENNY, A. 184, 176). Bei wiederholtem Destilliren von Diphenylcarbinol mit Bernsteinsäure (LINNEMANN, A. 133, 24; ZAGUMENNY). Beim Behandeln von β-Benzpinakolin $(C_6H_5)_3.C.CO.C_6H_5$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (THÖRNER, ZINCKE, B. 11, 67). Beim Kochen von Dithiobenzpinakon $C_{26}H_{22}S_2$ (aus Benzophenon und alkoholischem Schwefelammonium) mit Alkohol und Kupferpulver (ENGLER, B. 11, 926). Beim Behandeln von Diphenylcarbinolchlorid

HCl mit Natrium (ENGLER). — *Darstellung.* Aus $C_{26}H_{22}S_2$ (siehe Benzophenon) …r (ENGLER). — Große Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 206—207° (ENGLER); 209° …NNY). Löslich in 7 Thln. siedendem Benzol, in 21 Thln. siedender Essigsäure und …hln. kochendem Weingeist (von 95%) (Z.). Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. …ei der Oxydation Benzophenon (ST.).

…indung mit Benzol $C_{26}H_{22}.C_6H_6$. Krystallisirt aus der Lösung von Tetraphenyl- Benzol in rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern (ZAGUMENNY).

…anitrotetraphenyläthan $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$. *Darstellung.* Beim Nitriren von $C_{26}H_{22}$ …älte (ENGLER). — Kleine Nädelchen (aus Anilin). Giebt bei der Reduktion mit … Salzsäure ein Amidoderivat, dessen Salze krystallisiren.

…methyltetramidotetraphenyläthan $C_{34}H_{42}N_4 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.CH.[C_6H_4.$ … *Bildung.* Durch Erwärmen von Acetylentetrabromid mit Dimethylanilin *B.* 13, 2199). — Säulenförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°; Siedep.: 300°. …slich in warmem Alkohol, Aether, Benzol, weniger leicht in Ligroïn, unlöslich …r. Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. Chinon. — …$4HCl.2PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag; zersetzt sich bei 100°. — **Pikrat** …$C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, glänzende Schuppen. Leicht löslich in heißem Wasser und schwer in Aether.

…asulfonsäure $C_{26}H_{18}(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. $C_{26}H_{22}$ …n. Vitriolöl (ENGLER). — Krystallisirt aus Alkohol. Zerfließt an der Luft. Giebt …melzen mit Kali ein Phenol $C_{26}H_{18}(OH)_4$. — $Ba_2.C_{26}H_{18}S_4O_{12}$ (bei 110°). Krystallinisch, leicht löslich.

…lenwasserstoff $C_{12}H_8(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Diketons …$.C_6H_5)_2$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 160—180° (WOLF, *B.* … — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°.

…nwasserstoff $C_{28}H_{26}$. *Bildung.* Bei der Reduktion des β-Pinakolins $C_{28}H_{24}O$ …enyltolylketon $C_6H_5.CO.C_7H_7$ dargestellt) durch Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. …d Phosphor bei 210—220° (THÖRNER, *A.* 189, 118). — Mikroskopische Krystalle …hol). Schmelzp.: 213—213,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Toluol, sehr kaltem Alkohol und Aether; ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Eisessig.

XLII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-32}.

…htylanthrylen $C_{22}H_{12}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. β-Dinaphtyltri- …n $C_{22}H_{15}Cl_3$ mit 15 Thln. Zinkoxyd bis zur dunkeln Rothgluth (GRABOWSKI, *B.* … Man reinigt das Produkt durch Umkrystallisiren aus Benzol und Sublimation. …allblätter. Schmelzp.: 270°. Liefert mit rauchender Salpetersäure ein Nitro- …das bei 360° nicht schmilzt.

…at $C_{22}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Auflösen beider Componenten (in Chloroform) in … erhalten.

…phenyläthylen $C_{26}H_{20} = (C_6H_5)_2.C:C(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von …nonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit fein zertheiltem Silber (BEHR, *B.* 3, 752; 5, 277). … neben viel Triphenylmethan, beim Behandeln eines Gemenges von Chloroform …zol mit $AlCl_3$ (H. SCHWARZ, *B* 14, 1526). $2CHCl_3 + 4C_6H_6 = C_{26}H_{20} + 6HCl$. … neben Tetraphenyläthan, beim Erhitzen von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Zink- …TAEDEL, *A.* 194, 310) Der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ (S. 1252) ist vielleicht …yläthylen. — Spießige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 221° (B.; ST.); 204° …Z). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heißem Benzol. …i der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure erst α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ und …nzophenon. Mit Brom entsteht $C_{26}H_{15}Br_5$ (?).

…asulfonsäure. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{26}H_{20}$ mit Vitriolöl (BEHR, *B.* … — Giebt beim Schmelzen mit Kali das Phenol $C_{26}H_{16}(OH)_4$. — Das **Baryum-**…n Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nicht.

…tolyläthylen $C_{30}H_{28} = (CH_3.C_6H_4)_2.C:C.(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Toluol, …m und $AlCl_3$ (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1528). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 215°.

…xylyläthylen $C_{34}H_{36} = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2.C:C.[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Xylol, …nd $AlCl_3$ (SCHWARZ). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 244—245°.

XLIII. Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-34}.

Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ — siehe Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$.

XLIV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-36}.

1. Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{26}H_{14}$, beim Ueb von Fluoren $C_{13}H_{10}$ über mäßig erhitztes Bleioxyd (HARPE, van DORP, *B.* 8, 1049) behandelt das Gemenge mit Benzol-Alkohol, wobei zunächst $C_{26}H_{14}$ auskrystallisirt gelöst bleibende Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$ wird aus Eisessig umkrystallisirt. — rothe, rhombische Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 383). Schmelzp.: 182—183°. Siede halb 360°. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Fluoren.

Pikrat $C_{26}H_{16}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braunrothe Nadeln (aus Alkohol). Leicht zersetzbar

Hydrür $C_{26}H_{18}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer siedenden alkoholischen von $C_{26}H_{16}$ mit Natriumamalgam (HARPE, DORP). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 241—242°.

2. Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{28}$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Diphenylbenzol u beim Durchleiten eines äquivalenten Gemenges von Benzol und Toluol durch eir glühende, eiserne Röhre (CARNELLEY, *Soc.* 37, 713). — Wurde nicht völlig rein e In Alkohol leichter löslich als p-Diphenylbenzol. Siedep.: 404—427°. Giebt m ein Chinon $C_{32}H_{26}O_2$.

XLV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-38}.

1. Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{14}$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{26}H_{16}$ (s. d.), beim leiten von Fluoren über erhitztes Bleioxyd (HARPE, DORP, *B.* 8, 1049). — Lang Nadeln (aus Benzol-Alkohol). Schmelzp.: 270°.

2. Pentaphenyläthan $C_{32}H_{26} = (C_6H_5)_3.C.CH(C_6H_5)_2$.

Pentaphenylchloräthan $C_{32}H_{25}Cl = (C_6H_5)_5.C_2Cl$. *Bildung.* Beim Behand in Aether gelösten Gemisches von Benzol und CCl_4 mit Natrium (GUARESCHI, 403). — Schmelzp.: 120—125° Siedet oberhalb 340°. Giebt mit Salpetersä Nitroderivat.

Dekamethylpentamidoderivat $C_{42}H_{51}N_5 + H_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_5.C_2H$ · *Bildung.* Bei allmählichem Versetzen eines Gemenges von Chloral und Dimeth mit Chlorzink, in der Kälte (O. FISCHER, *A.* 206, 120). — Nadeln (aus Alkohol leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. Starke Base.

XLVI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-40}.

Carbopetrocen $C_{24}H_8$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in den zuletzt überdestil Antheilen des amerikanischen Petroleums, wenn die Destillation bis zur Coak fortgesetzt wird. Das hierbei übergehende grünliche, feste Produkt — Petro nannt — ist ein complexes Gemenge (PRUNIER, *A. ch.* [5] 17, 28).

Untersuchung des Petrocens (PRUNIER). Das Petrocen wird mit Alkohol (v ausgekocht und die Lösungen heiß filtrirt. Hierdurch werden Paraffine und etwas A ausgezogen. Das in heißem Alkohol Unlösliche bildet ²/₃ des Rohproduktes; kalte entzieht ihm Pyren, Fluoranthen und Anthracen. Wird das Ungelöste nun mit C $CHCl_3$) behandelt, und zwar erst in der Kälte und dann in der Wärme, so Chrysen, Chrosochinon u. a. Körper ausgezogen. Was nun ungelöst zurück blei mit Benzol ausgekocht, worin es sich fast vollständig löst. Aus der Benz krystallisiren, beim Erkalten und Concentriren, gelbe, hochschmelzende Kohle stoffe, die man entfernt. Die Benzollösung hinterlässt, bei weiterem Eindampf dickliche Flüssigkeit, welche man mit dem 5—6fachen Volumen Alkohol schütt

t hierdurch ein fester Niederschlag, den man in sehr viel kochendem Ligroïn .: 100°) löst. Was beim Erkalten auskrystallisirt, ist ein Gemenge von Petrocin ?) und dem Kohlenwasserstoffe C_7H_4 (?). Kochender Eisessig löst aus diesem Geden kleineren Antheil, das Petrocin (S. 1250), und hinterlässt den Kohlenwasser- H_4.

›hlenwasserstoff C_7H_4 (?). Krystallkörner oder Pulver. Schmelzp.: 119°; spec. = 1,096 bei 15°. Unlöslich in kochendem Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und CS_2 und in heifsem Ligroïn. Wird von Chrom- ufserst schwer angegriffen. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

ırbopetrocen $C_{24}H_8$. *Darstellung.* Das Rohpetrocen wird destillirt und die am ı siedenden Antheile mit Lösungsmitteln behandelt. Die Antheile mit dem höchsten :punkt (200—240°) bilden das rohe Carbopetrocen (Prunier). Das Produkt wird zuiurch Auskochen mit Alkohol von Anthracen befreit, dann mit kaltem Ligroïn und hier- Aether gewaschen, bis letzterer sich nur blassgelb färbt. Nun wird wieder mit Alkohol °/₀) und dann mit Chloroform ausgekocht. Das Unlösliche giebt jetzt an kochenden Carbopetrocen ab. — Blättchen oder sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 268°. Fast :h in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich löslich in CS_2 und in heifsem Ligroïn enzol, schwer löslich in heifsem Chloroform, leichter in Eisessig. Besitzt eine blau- Fluorecenz, welche verschwindet wenn die Lösungen dem Lichte ausgesetzt . Chromsäure wirkt leicht ein und erzeugt einen ziegelrothen, in Benzol lös- Körper. Verbindet sich leicht und in mehreren Verhältnissen mit Pikrin-

krate. $C_{24}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Auflösen der Componenten in Chloro- - Kleine, orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 185°. — $C_{24}H_8.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Schmelzp.: 135°. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

standtheile der bei der Destillation von amerikanischem Petroleum hinterbleibenden Prunier, Varenne, *Bl.* 33, 567. Durch CS_2 haben P. und V. aus diesen Coaks Kohlenwasserstoff $C_{14}H_2$ (?) isolirt (*J.* 1880, 435).

ΊII. Kohlenwasserstoff von unbekannter Zusammensetzung.

›gen. *Vorkommen.* Im Rohanthracen (Fritzsche, *Z.* 1866, 139). — *Darstellung.* ›hanthracen wird wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, dann mit Aether gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. — Verwachsene, orangefarbene Tafeln (aus Benzol oder iure). Schmelzp.: 280—290°. Löslich in 2500 Thln. kaltem und in 500 Thln. ıdem Benzol; in 2000 Thln. kochendem Eisessig und in 10000 Thln. kalter Essig- noch weniger löslich in Aether und Alkohol. — Hält, nach Abzug von 2,3°/₀ Asche, t,3 — 95,0; H = 4,7—5,7°/₀. Chrysogen, in kleinen Mengen farblosen Kohlenwasser- zugesetzt, färbt diese stark gelb. Die Lösungen des Chrysogens werden an der gebleicht. Das entfärbte Chrysogen wird beim Schmelzen wieder orangegelb. — mit Dinitroanthrachinon (Fritzsche's Reagenz) eine in feinen, olivenfarbigen, gold- nden Nadeln krystallisirende Verbindung.

Phenole mit 1 Atom Sauerstoff.

XLVIII. Phenole $C_nH_{2n-8}O$.

ieselben werden sich wahrscheinlich durch Zerlegung der Oxysäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ len lassen: $(OH)C_6H_4.C_4H_6.CO_2H = CO_2 + (OH).C_6H_4.C_4H_7$. Das Schmelzen dieser ı mit Kali führt nicht zum Ziel (s. Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$). Die Bildung von Isoylphenolen $C_4H_7.C_6H_4.OH$ aus Oxybenzoësäure-Aldehyden und Isobuttersäure ɪr offenbar auf eine Spaltung, im status nascens, einer zunächst gebildeten Säure $_{-10}O_3$ zurückzuführen. $OH.C_6H_4.COH + C_3H_7.CO_2H = OH.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H +$ $= OH.C_6H_4.C_4H_7 + CO_2 + H_2O$.

ne allgemeine Bildungsweise der Aether ist von Perkin entdeckt worden. ruht auf der Zerlegung der Aether der haloïdsubstituirten Oxysäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ Sodalösung. Bedingung zum Eintritt dieser Reaktion ist die Gegenwart von Haloïd

Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Essig anhydrid das syrupartige Diacetat $C_{18}H_{18}(C_2H_3O)_2O_3$.

2. $C_{14}H_{18}O_2$. Durch längere Behandlung mit alkoholischem Kali geht der K $C_{16}H_{18}O_3$ völlig in $C_{14}H_{18}O_2$ über. — Harzartig. Schmelzp.: 65°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Acetat $C_{16}H_{18}O_3 = C_{14}H_{15}(C_2H_3O)O_2$. Rothgelbes Harz. Schmelzp.: 40°.

Anethol und salpetrige Säure. Beim Behandeln einer eisessigsauren Lö von Anethol mit $NaNO_2$ entstehen die beiden Verbindungen $C_{10}H_{12}O.N_2O_3$ und $C_{10}H$ N_2O_2 (TÖNNIES, *B.* 13, 1845).

1. **Verbindung** $C_{10}H_{12}O.N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2(N_2O_3).CH_3$. Giebt bei der Ox tion mit Chromsäuregemisch Anissäure. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salz in NH_4Cl und das salzsaure Salz der

Base $C_{10}H_{15}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_5(OH).NH_2$. Geht durch wasserentziehende in $C_{10}H_{13}NO$ über.

2. **Verbindung** $(C_{10}H_{10}O.N_2O_2)_2 = [CH_3O.C_6H_4.C_2(CH_3)(NO_2)N]_2$ (?). Schmelzp.: Zersetzt sich gegen 240°. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von Chromsäuregem und vo n kalten, wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Wird von alkoholischer Kali in eine isomere Verbindung umgewandelt, die sich in Alkalicarbonaten leicht Liefert beim Erhitzen mit Vitriolöl eine Sulfonsäure. Mit Brom entsteht ein kry sirtes Substitutionsprodukt $(C_{10}H_9BrN_2O_3)_2$. Geht beim Behandeln mit Sn HCl über in den

Körper $C_{20}H_{20}N_4O_5$. Krystalle. Wird von Chromsäuregemisch und kalten wäs Alkalien nicht angegriffen. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Liefert beim Behandeln alkoholischem Kali Anissäure.

Bromderivat $C_{20}H_{18}Br_2N_4O_5$. *Darstellung.* Durch Bromiren von $C_{20}H_{20}N_4O_6$ durch Behandeln von $C_{20}H_{18}Br_2N_4O_6$ (s. o.) mit Sn und HCl.

Base $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_3(OH).NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen $C_{20}H_{20}N_4O_6$ mit Sn und HCl. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Anissäure. — $C_{10}H$ HCl. — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$.

Verbindung $C_{10}H_{11}NO$. *Bildung.* Beim Stehenlassen der Base $C_{10}H_{13}NO$ Kali. — Schwach basisch. Löslich in Vitriolöl und in conc. Salzsäure mit rother F Alle Salze, auch das Platindoppelsalz, werden durch Wasser sersetzt.

Thianisoïnsäure $C_{10}H_{14}SO_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Man erhitzt Anisöl 1 Stunde mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1), destillirt das gebildete Oel für sich und sch das Destillat mit Natriumdisulfit und etwas Alkohol. Hierdurch scheidet sich das $C_{10}H_{13}SO_4.Na$ ab. $C_{10}H_{12}O + NaHSO_3 = C_{10}H_{13}SO_4.Na$. Dieses Salz entsteht nicht Behandeln von Anethol mit $NaHSO_3$ (STÄDELER, WÄCHTER, *A.* 116, 161; vrgl. RICHT, *A.* 97, 365). — Die freie Säure bildet eine kry tallinische Masse. Schmilzt 100° und verliert bei 100° das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in Wasser, Al und Aether. Sehr beständig. — $NH_4.C_{10}H_{13}SO_4 + H_2O$. —$Na.\bar{A} + H_2O$. Warzenförmig einigte Blättchen. Löslich in 6,5 Thln. kalten Wassers, sehr wenig in kaltem Wei reichlich in kochendem Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — B $3H_2O$. Blättchen. Löslich in 12 Thln. kaltem Wassers; wenig löslich in kochenden Alkohol. K lisirt unverändert aus heifser, verdünnter Salzsäure. — $Ag.\bar{A}$. Warzen. Leicht löslich in Wasse

Chloranethol $C_{10}H_{11}ClO$. *Bildung.* Beim Vermischen von Anethol mit (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 90). — Flüssig. Erstarrt in niederer Temperatur und sch bei 6°. Siedep.: 258. Spec. Gew. = 1,1154 bei 0°. Giebt bei längerem Kochen alkoholischem Kali eine bei 235—245° siedende Verbindung $C_{10}H_{10}O$ und über siedende Antheile. Es gelingt nicht, durch Behandeln mit Kalium- oder Silberaceta Acetat darzustellen. Beim Erhitzen von Chloranethol mit Silberacetat auf 250° Anissäure gebildet.

Nach LANDOLPH (*B.* 9, 351) siedet das Cloranethol (aus Anethol und PCl_5 228—230° und erstarrt bei 3°. Spec. Gew. = 1,191 bei 20°. Von alkoholischem wird es in einen bei 268—270° siedenden, flüssigen, in Kalilauge löslichen K $C_{16}H_{20}O_3$ und in ein anderes, in Kalilauge sehr schwer lösliches, flüssiges Produkt geführt (LANDOLPH, *B.* 13, 148).

Trichloranethol $C_{10}H_9Cl_3O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Ane (CAHOURS, *A.* 41, 62). — Syrup. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation.

Tribromanethol $C_{10}H_9Br_3O$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Anethol mit B (CAHOURS, *A.* 41, 60.) — Grofse Krystalle. Etwas löslich in Alkohol, leichter in Ae

3. Butenylphenole $C_{10}H_{12}O = C_4H_7.C_6H_4.OH$.

1. o-Butenylphenol. **Methyläther** $C_{10}H_{10}O.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Additi

von HJ an die Säure $CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$ und Soda (PERKIN, *B.* 11, 515). — 232—234°. Spec. Gew. = 0,9740 bei 30°.

Butenylphenol. **Methyläther** $C_{10}H_{10}O.CH_3$. *Darstellung.* Wie die o-Ver- (PERKIN, *J.* 1877, 383). — Krystalle. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 242—245°. Spec. 0,9733 bei 30°.

Isobutenylbenzol. *Bildung.* Beim Erhitzen von 30 Thln. Salicylaldehyd mit :. Isobuttersäureanhydrid und 22 Thln. Natriumisobutyrat auf 150° (PERKIN, *Soc.* ·. — Siedep.: 223—225°; Spec. Gew. = 1,0171.

Isobutenylbenzol. *Bildung.* Aus p-Oxybenzoëaldehyd, Isobuttersäurean- und Natriumisobutyrat (PERKIN, *Soc.* 35, 145). — Krystallisirt im Kältegemisch. 230—235°.

thyläther $C_{10}H_{11}O.CH_3$. *Darstellung.* Aus Anisaldehyd, Isobuttersäure und Na- butyrat (PERKIN). — Krystalle. Schmelzp.: 8,5—9°. Siedep.: 236—237°. Giebt bei rdation Anissäure und Essigsäure.

XLIX. Phenole $C_nH_{2n-12}O$.

le $C_{10}H_8O = C_{10}H_7.OH$.

Naphtol. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtylamin mit salpetriger Säure ;, *J.* 1866, 460). Beim Schmelzen von α-Naphtalinsulfonsäure mit Aetzkali (ELLER, 275). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 94°; Siedep.: 278—280° (SCHÄFFER, *A.* 1). Schmelzp.: 96° (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 216). Riecht schwach nach Phenol. löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Alkohol, Aether, und Benzol. Spec. Gew. = 1,224 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Ein Fichten- die wässrige Lösung von α-Naphtol und dann in Salzsäure getaucht, färbt sich Sonne sehr bald grün. Geht beim Kochen an der Luft in α-Dinaphtylenoxyd ,O über; aber auch beim Erhitzen von α-Naphtol im Rohr auf 350—400° ent- ieser Körper, neben Naphtalin u. a. Körpern (MERZ, WEITH, *B.* 14, 196). Liefert rhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° oder beim Kochen mit mäfsig starker Schwe- Naphthyläther $(C_{10}H_7)_2O$. In der wässrigen Lösung von α-Naphtol erzeugt Chlor- ıe tief dunkelviolette Färbung. Beim Kochen mit $KClO_3$ und HCl wird Dichlor- ·hinon gebildet (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 301). Eisenchlorid scheidet ssriger Naphtollösung violette Flocken ab, wobei Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$ gebildet Beim Erhitzen von α-Naphtol mit Oxalsäure und Vitriolöl entsteht das Anhydrid ıre $C_{22}H_{14}O_3$.

ıdensationsprodukte aus α-Naphtol und Phtalsäure (s. d.) und Pyromellithsäure

thyläther $C_{11}H_{10}O = CH_3O.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 3 Thln. lamin mit 3 Thln. Holzgeist und 4 Thln. $ZnCl_2$ auf 180—200° (HANTZSCH, *B.* 7). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 263—265° (H.). Siedep.: 258°; spec. = 1,0974 bei 15° (STÄDEL, *B.* 14, 899). Geruchlos; erstarrt nicht bei —10° (MAR- , *J.* 1876, 543). Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von Salzsäure ° in CH_3Cl und α- Naphtol zerlegt. Giebt mit Pikrinsäure eine in rothen Na- ystallisirende Verbindung.

thyläther $C_{12}H_{12}O = C_2H_5O.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Aus α-Naphtol, KOH und (SCHAEFFER, *A.* 152, 286). — Bleibt bei —5° flüssig. Siedep.: 272° (corr.: 280,7°).

thylenäther $C_{22}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_{10}H_7)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Siedep.: !6° (KOELLE, *B.* 13, 1956).

Dinaphtyläther $C_{20}H_{14}O = (C_{10}H_7)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Naphtol Thln. $ZnCl_2$ auf 180—200°, oder bei längerem Einleiten von Salzsäuregas in sie- α-Naphtol (MERZ, WEITH, *B.* 14, 195). — Blättrige Krystalle (aus Alkohol); glän- dicke, rhombische Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 110°. Destillirt un- . Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, leichter in Benzol und Aether. ›ungen fluoresciren schwach bläulich.

rat $C_{20}H_{14}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Morgenrothe Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 115,5°.

phtylphosphat $(C_{10}H_7)_3PO_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Naphtol mit :HAEFFER, *A.* 152, 289). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. :h in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$.

etat $C_{12}H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus α-Naphtol und Acetylchlorid.

Entsteht auch beim Erhitzen von α-Naphtol mit Essigsäure auf 200° (GRAEBE, A. 151). — Breite Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46° (MILLER, A. 248). Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich vollständig beim Kochen mit Wa (SCHAEFFER). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, in niederer Tempe v-Oxyphtalsäure $C_8H_6O_5$ und drei chinonartige, mit Wasserdämpfen flüchtige Kö Der flüchtigste von diesen (Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$?) bildet hellorangefarbene Nad Schmelzp.: 120—121°. Dann folgt ein bei 118—119° schmelzender Körper, der Ligroïn in orangefarbenen, dicken Prismen und Nadeln krystallisirt. Der am we sten flüchtige Körper bildet orangefarbene, feine, lange Nadeln (aus Ligroïn). Schme 113—114° (O. MILLER, *B.* 14, 1601).

Aethylnaphtylcarbonat $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Beha von Kaliumnaphtylat $C_{10}H_7OK$ mit Chlorameisensäureester (BENDER, *B.* 13, 702 Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 31°. Leicht löslich in kaltem, absolutem Alk Zerfällt beim Kochen in CO_2, Alkohol und den Körper $C_{21}H_{12}O_2 = \frac{C_{10}H_6}{C_{10}H_6}\!\!>\!C\!<$ $2C_{13}H_{12}O_3 = C_{21}H_{12}O_2 + CO_2 + 2C_2H_6O$. Der Körper $C_{21}H_{12}O_2$ krystallisirt aus lutem Alkohol in feinen, schwefelgelben Nadeln; schmilzt bei 240°; löst sich sehr in absolutem Alkohol und wird von wässriger Kalilauge bei 280° angegriffen. schmelzendes Kali spaltet ihn langsam in CO_2 und Naphtol.

Benzoat $C_{17}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_7$. Grofse Tafeln oder Prismen (aus Aetheralk Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Aether.

Chlornaphtol $C_{10}H_6Cl.OH$. *Bildung.* Beim Destilliren von Dichlornaphthy glykol mit Salzsäure (GRIMAUX, *Bl.* 18, 208). $C_{10}H_8(ClHO)_2 = C_{10}H_7ClO + HCl +$ — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 109°. Wenig löslich in kaltem Wasser, lösl viel kochendem. Giebt mit Eisenchlorid oder Chlorkalk keine Färbungen.

Bromnaphtol. Der **Aethyläther** $C_2H_5.OC_{10}H_6Br$ wird durch Bromiren Aethylnaphtyläther dargestellt (MARCHETTI, *J.* 1879, 543). Er bildet grofse Pr Schmelzp.: 48°. Sehr leicht löslich in Aether und CS_2.

Dibromnaphtol $C_{10}H_5Br_2.OH$. *Darstellung.* Durch Bromiren von α-Nap eisessigsaurer Lösung (BIEDERMANN, *B.* 6, 1119). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Sch 111°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Siedet nic zersetzt. Wird von alkoholischem Kali leicht in Dioxynaphtol $C_{10}H_5(OH)_3$ überg

α-Nitrosonaphtol $C_{10}H_6(NO).OH$. 1. α-Nitrosonaphtol. *Bildung.* E neben einer viel gröfseren Menge von β-Nitroso-α-Naphtol, beim Behandeln von α-N mit salpetriger Säure (FUCHS, *B.* 8, 626). — *Darstellung.* Eine auf 10—5° abg Lösung von 60 g Naphtol in verdünnter Kalilauge (40 g KOH enthaltend) wird mit 18 l verdünnt, mit der Lösung von 70 g KNO_2 versetzt und dann 85 g H_2SO_4 (gelöst in 1 l hinzugegeben. Nach 24 Stunden wird der abgeschiedene Niederschlag gesammelt und Wasser und dann aus Benzol umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst das in schwerer lösliche α-Nitrosonaphtol ab. — Nadeln. Schmilzt und zersetzt sich bei 175 Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in $CHCl_3$ und CS_2; wenig in heifsem Benzol. Wird von conc. Salpetersäure in Dinitronaphtol übergeführt. alkoholische Lösung von rothem Blutlaugensalz wirkt nur sehr langsam ein und α-Nitro-α-Naphtol. Giebt mit PCl_5 β-Dichlornaphtalin.

2. β-Nitroso-α-Naphtol. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe α-Nitroso — Gelbe oder gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). Schmilzt und zersetzt sich zu 145—160°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, leicht löslich in A Eisessig und Aceton, schwerer in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aether und Ligroïn. Etw Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich beständig: löst sich unzersetzt in Vitriolöl; beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Wird von einer alkalischen von rothem Blutlaugensalz leicht zu β-Nitronaphtol und von Salpetersäure erst zu tronaphtol und dann zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit saurem Anilin oder Toluidin entstehen Diphenyl- oder Ditolyldiimidonaphtol.

$NH_4.C_{10}H_6NO_2$. Grüne, metallisch glänzende Nadeln. — Na.Ā (bei 110°). Rothbrau men. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in conc. Natronlauge. - Grüne, metallglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alko Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Kleine bronzefarbene Blättchen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich kohol. — Pb.$\bar{A}_2$. Kleine, dunkelbraune Schuppen; unlöslich in Wasser und Alkohol. — Braunrother, pulvriger Niederschlag.

Methyläther $C_{10}H_6NO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jo (FUCHS, *B.* 8, 630). — Gelbgrüne Nadeln. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alk

Aethyläther $C_{10}H_6NO_2.C_2H_5$. Sehr dünne, grüngelbe, platte Nadeln. Sch 101°. Leicht löslich in Alkohol (FUCHS).

id $C_{10}H_6(NO)(OH).Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Nitro- ı $CHCl_3$ mit Brom (FUCHS, *B.* 8, 1022). — Silberweiſse Blättchen. Schmelzp.: Unlöslich in Wasser, CS_2 und Ligroïn; leicht löslich in Aether, schwerer in kohol und Benzol. Verliert, beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien, Brom.

sonaphtolbenzoat $C_{17}H_{11}NO_3 = C_7H_5O.C_{10}H_6NO_2$. Gelbe, kurze Nadeln (aus oroform). Zersetzt sich bei 140—150° unter Abscheidung von Benzoësäure.

naphtol $C_{10}H_6(NO_2).OH$. 1. *α*-Nitronaphtol. *Bildung.* Entsteht in klei- · beim Erhitzen von 1 Thl. Nitronaphtalin mit 1 Thl. KOH und 2 Thln.)USART, *J.* 1861, 644; DARMSTÄDTER, NATHAN, *B.* 3, 943). Durch Kochen von aphtalid $NH(C_2H_3O).C_{10}H_6(NO_2)$ (Schmelzp.: 171°) oder Benznitronaphtalid : 224°) (HÜBNER, *A.* 208, 325) mit concentrirter Natronlauge (ANDREONI, NN, *B.* 6, 342). — Goldgelbe Nadeln (aus heiſsem Wasser). Schmelzp.: 164°. löslich in Alkohol und Essigsäure.

: BIEDERMANN, *B.* 6, 1118. — $Na.C_{10}H_6NO_3 + 2H_2O$. Carmoisinrothe, feine cht löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā. Tief orangerothe Krystalle, ziemlich lkohol, leicht in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dunkelrothe Nadeln, schwer löslich in · $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dunkelrothe Nadeln, mit blauem Dichroismus. Leicht löslich in wer in Alkohol. Hält $3H_2O$ (HÜBNER). — $Pb.\bar{A}_2$. Scharlachrothes Pulver, wenig Vasser. — Ag.Ā. Carmoisinrothes Pulver.

tro-*α*-Naphtol. *Bildung.* Beim Kochen von *β*-Acetnitronaphtalid mit ronlauge (LIEBERMANN, *A.* 183, 246). Bei der Oxydation von *β*-Nitroso- durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz (FUCHS, *B.* 8, 629). , grüngelbe Blätter. Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol schwerer in Wasser (Trennung von *α*-Nitro-*α*-Naphtol.) — Die Salze sind $a(C_{10}H_6NO_3)_2 + 3H_2O$. Glänzende rothe Nadeln.

ronaphtol (C. MARTIUS' Gelb) $C_{10}H_5(NO_2)_2.HO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung ersäure auf *α*-Naphtol (MARTIUS, *Z.* 1868, 80), auf *α*-Naphtolsulfonsäure (DARM- VICHELHAUS, *A.* 152, 299), *α*- und *β*-Nitroso-*α*-Naphtol (FUCHS, *B.* 8, 629) oder auf Nitro-*α*-Naphtol (LIEBERMANN, *A.* 183, 249). Entsteht auch beim Behandeln ylamin mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (BALLO, *Z.* 1870, Kochen von Benzoyldinitronaphtalid mit Kali (HÜBNER, *A.* 208, 564). — *Dar-* Man erwärmt eine Lösung von *α*-Naphtolsulfonsäure mit Salpetersäure. — Feine be Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Fast unlöslich in kochendem hwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verflüchtigt sich nicht mit ıpfen. Wird von Salpetersäure erst in Trinitronaphtol übergeführt; bei weiterer r entstehen Oxalsäure und Phtalsäure. Wird von Zinn und Salzsäure in phtol übergeführt. Mit wässrigem Cyankalium entstehen Naphtylpurpursäure han, mit alkoholischem Cyankalium nur Naphtylpurpursäure. — Starke Säure endem Färbevermögen. 1 Thl. des Natrium- oder Calciumsalzes genügt zum von 200 Thln. Wolle.

: MARTIUS. — Das Ammoniaksalz wird aus der wässrigen Lösung durch NH_4Cl arbener Niederschlag gefällt. — $Na.C_{10}H_5N_2O_5 + H_2O$. Kleine, gelbrothe Nadeln, h in Wasser (HÜBNER). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, orangegelbe Nadeln, ziemlich ch in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orangegelbe Nadeln, ziemlich iedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ag.Ā. Nadeln, schwer löslich in Wasser.

läther $C_2H_5.C_{10}H_5N_2O_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalze und $C_2H_5.J$ (MARTIUS). gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°.

tylpurpursäure $C_{11}H_7N_3O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Indophan, beim von Dinitronaphtol mit Cyankalium (SOMMARUGA, *A.* 157, 328). $C_{10}H_6(NO_2)_2O + 2H_2O = K.C_{11}H_6N_3O_4 + CO_2 + NH_3 + KOH$. — *Darstellung.* Man löst 30 g tol in 2 l kochendem Wasser, unter Zusatz von so wenig als möglich NH_3, und tröpfelt eiſse, conc. Lösung von 45 g KCN. Der gebildete Niederschlag von Indophan wird d so lange mit siedendem Wasser gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Das Filtrat Eindampfen naphtylpurpursaures Kalium. — Man lässt allmählich die conc. wässrige, l versetzte Lösung von 45 g KCN in die kochende Lösung von 30 Thln. Dinitro- 1200 g Weingeist einfließen und kocht, bis alles Dinitronaphtolkalium verschwunden eidet sich dann naphtylpurpursaures Kalium ab.

eie Naphtylpurpursäure existirt nicht. — Das Kalisalz liefert beim Erhitzen ersäure Mono- und Dinitronaphtol, neben Oxalsäure. Beim Schmelzen des mit Aetzkali werden Phtalsäure, Benzoësäure und Hemimellithsäure gebildet. $H_6N_3O_4$ (bei 100°). Wird durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit NH_4Cl als dunkel- leutlich krystallinische, metallglänzende Masse erhalten. — K.Ā (bei 100°). Dunkel- melig, metallglänzend. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Dunkelbrauner, amorpher Niederschlag. bei 100°). Gleicht dem Calciumsalz.

Indophan $C_{22}H_{10}N_4O_4$. *Bildung* und *Darstellung*. Siehe Naphtylpurpursä Das ausgeschiedene rohe, kaliumhaltige Indophan wird mit sehr verdünnter Salzsäure hitzt und dann mit Wasser gewaschen (SOMMARUGA). — Violette Masse mit grü Metallglanze. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich nur in Vitri und warmem Eisessig ziemlich leicht auf. Diese Lösungen sind purpurroth. Lie beim Schmelzen mit Kali dieselben Produkte wie Naphtylpurpursäure. Beim Erwär mit Alkalien entstehen die unlöslichen Alkalisalze $Na.C_{22}H_9N_4O_4 + H_2O$ (bei 1 und $K.C_{22}H_9N_4O_4 + H_2O$, welche dem Indigo gleichen und nach dem Trocknen e Kupferglanz annehmen.

Trinitronaphtol $C_{10}H_5N_3O_7 = C_4H_3(NO_2).C_2.C_4H(NO_2)_2.OH$. *Bildung*. Beim handeln von Dinitronaphtol mit Salpeterschwefelsäure (EKSTRAND, *B.* 11, 162). B Behandeln von Bromtrinitronaphtalin mit Kalilauge (LABHARDT, *B.* 12, 680). — *D stellung*. Man vertheilt 1 Thl. Dinitronaphtol in 10—15 Thln. Vitriolöl und fügt, unter g Kühlung, allmählich $1^1/_3$—$1^1/_2$ mal so viel rauchende Salpetersäure hinzu, als die Theorie langt. Nach 10tägigem Stehen in der Kälte fällt man mit Wasser und entzieht dem Ni schlage das unveränderte Dinitronaphtol durch Auskochen mit Weingeist und Essigsäure (Di MERZ, *B.* 11, 1662). — Kleine, hellgelbe Blättchen oder Prismen (aus Eisessig). Schmel 177°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser; löslich in 364 T kaltem, viel leichter in heißem Eisessig. Wird von Zinn und Salzsäure zu Triam naphtol reducirt. Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung N phtalsäure (Schmelzp.: 213°) (MERZ, DIEHL).

Salze: EKSTRAND. — Das Ammoniaksalz bildet lange, orangefarbene Nadeln, die in 633 Thln. kalten Wassers lösen. — $Na.C_{10}H_4N_3O_7 + H_2O$. Rothe Prismen, löslich in 35 kalten Wassers. — $K.\bar{A} + H_2O$. Rothe Blättchen oder Nadeln. Löslich in 397 Thln. k Wassers. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Löslich in 265 kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln; löslich in 1106 Thln. kalten Wasse

Methyläther $C_{11}H_7N_3O_7 = CH_3O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung*. Durch Nitriren Methylnaphtyläther (STÄDEL, *B.* 14, 900). — Schmelzp.: 128°.

Aethyläther $C_{12}H_9N_3O_7 = C_2H_5O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung*. Wie der Methy (STÄDEL). — Schmelzp.: 148°.

Bromnitronaphtol $C_{10}H_5Br(NO_2).HO$. *Bildung*. Beim Kochen von Acetbrom naphtalid $C_{10}H_5Br(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (Schmelzp.: 229—232°) mit conc. Natronlauge (Bi MANN, REMMERS, *B.* 7, 539). — Gleicht ganz dem α-Nitronaphtol. Schmelzp.: 14

Dibromnitronaphtol $C_{10}H_4Br_2(NO_2).HO$. *Bildung*. Beim Behandeln von in l säure gelöstem Dibromnaphtol mit Salpetersäure (BIEDERMANN, *B.* 6, 1120). — Schm 120—125°.

Amidonaphtol $C_{10}H_6(NH_2).OH$. 1. α-Amidonaphtol. *Bildung*. Bei de duktion von α-Nitronaphtol mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 247 *Darstellung*. Man behandelt p-Benzolsulfonsäure-Azo-α-Naphtol $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$ (S mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* 14, 1796). — Das salzsaure Salz geht Oxydationsmittel und schon beim Kochen mit Eisenchlorid, quantitativ in Naphtoc über. — $C_{10}H_6(NH_2).OH.HCl$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Bildet mit $SnCl_2$ e krystallisirtes Doppelsalz.

2. β-Amidonaphtol. *Bildung*. Bei der Reduktion von β-Nitro-α-Naphtol mit und Salzsäure (LIEBERMANN *A.* 183, 248). — Liefert beim Behandeln mit Oxydationsm (Eisenchlorid u. s. w.) kein Naphtochinon. Schüttelt man die ammoniakalische L mit Luft, so scheiden sich violette, metallglänzende Häute von Imidooxynaph $C_{10}H_6\langle{NH \atop O}$ aus (LIEBERMANN, *B.* 14, 1312). Dieser Körper löst sich in Alkohol mi letter Farbe und scheidet sich aus der Lösung als dunkelviolettes, sammeta Pulver ab.

$C_{10}H_6(NH_2).OH.HCl$. Breite Blättchen. — Pikrat $C_{10}H_6(NH_2)OH.C_6H_3(NO_2)_3O$. durch Fällen als gelbes Krystallpulver erhalten.

Amidonitronaphtol $C_{10}H_8N_2O_3 = C_{10}H_5(NH_2)(NO_2).OH$. *Bildung*. Beim handeln von Dinitronaphtol mit Schwefelammonium (EBELL, *B.* 8, 564). — Kleine, gel Nadeln. Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Benzoylderivat $C_{17}H_{12}N_2O_4 = C_{10}H_5(NH.C_7H_5O)(NO_2).OH$. Kleine rothe N (aus Alkohol). Schmelzp.: 158° (HÜBNER, *A.* 208, 332).

Diamidonaphtol $C_{10}H_{10}N_2O = C_{10}H_5(NH_2)_2.HO$. *Bildung*. Bei der Reduktio Dinitronaphtol mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, MARTIUS, *A.* 134, 376). — *Darstel* Man erwärmt in einer geräumigen Schale 1 Thl. Dinitronaphtol mit 2 Thln. granulirtem und 7,5 Thln. conc. Salzsäure. Die heiße Lösung wird filtrirt; beim Erkalten krystallisi *Zinnchlorürdoppelsalz* des Diamidonaphtols (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 307). — Das

aphtol ist unbekannt; seine Salze — namentlich das salzsaure — sind höchst ig und oxydiren sich schon an der Luft zu Diimidonaphtol.

$(NH_2)_2(OH).2HCl.SnCl_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. Leicht löslich in Alkohol, sehr eifsem Wasser, etwas weniger in kaltem; unlöslich in conc. Salzsäure. — $2[C_{10}H_5(NH_2$. $.SnCl_2 + 4H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von salzsaurem Diimidonaphtol mit ialzsäure (GRAEBE, LUDWIG). — $C_{10}H_{10}N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln; leicht löslich in ehr leicht in heifsem Wasser, schwerer in kaltem. Oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft (GR., L.).

idonaphtol $C_{10}H_8N_2O = OH.C_{10}H_5\langle{NH \atop NH}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von aphtol (MARTIUS, GRIESS). $C_{10}H_{10}N_2O + O = C_{10}H_8N_2O + H_2O$. — *Darstellung.* irt Dinitronaphtol mit Sn und HCl, fällt das gelöste Zinn durch Zinkstreifen und : vom Zink abgegossene Lösung mit Eisenchlorid. Das gefällte salzsaure Diimidonl mit verd. Salzsäure gewaschen und dann durch NH_3 zerlegt (GRAEBE, LUDWIG). — kroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Al- eht beim Erwärmen mit Wasser in Oximidonaphtol $C_{10}H_7NO_2$ und mit Alkalien htochinon $C_{10}H_6O_3$ über. Wie die Alkalien, so wirkt auch verd. Salzsäure bei duktionsmittel (H_2S, Natriumamalgam, Sn und HCl, Zn und H_2SO_4..) Reduktion zu Diamidonaphtol. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Diphenylphtol.

e: GRÄBE, LUDWIG. — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Dunkelrothe, metallgrünglänzende, monon und Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in starker Salz- $(C_{10}H_8N_2O.HCl).PtCl_4$. Lange, rothe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und - $(C_{10}H_8N_2O).H_2SO_4$. Rothe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $_2O.H_2CrO_4$. Rothe Nadeln. 1 Thl. löst sich in 767 Thln. Wasser von 12,5°, viel heifsem Wasser (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1316).

enyldiimidonaphtol $C_{22}H_{16}N_2O = OH.C_{10}H_5(N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Ercher Theile Anilin und salzsauren Diimidonaphtols auf 100—130°. $2C_6H_5.NH_2$ $_2O = 2NH_3 + C_{22}H_{16}N_2O$ (GOËS, *B.* 13, 124). Das Produkt wird mit Wasserıandelt, mit Wasser ausgekocht und endlich wiederholt aus Alkohol umkrys- - Lange, rothe Nadeln. Schmelzp.: 182°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, er löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Sehr beständig. Wird $_2$ nicht angegriffen. Mit Sn und HCl entsteht leicht ein farbloses Reduktions- Die Salze krystallisiren in metallglänzenden Nadeln und lösen sich in Wasser Farbe. — $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, braune Blättchen, unlöslich in Wasser, Alkohol.

enyldiimidonaphtol $C_{22}H_{16}N_2O$ (identisch mit dem vorhergehenden?). *Bil-* eim Erwärmen von β-Nitroso-α-Naphtol mit Anilin und Essigsäure auf 100°. $_2 + C_{10}H_6(NO)(OH) = C_{22}H_{16}N_2O + NH_3 + H_2O$ (FUCHS, *B.* 8, 1023). Das ırd mit Wasser gewaschen, hierauf mit verd. Ammoniak ausgekocht und dann m Alkohol behandelt. Den in NH_3 und Alkohol unlöslichen Rückstand löst inem Gemenge von Alkohol und Benzol. — Gelbrothe, metallglänzende, feine Schmelzp.: 180—181°; zersetzt sich in höherer Temperatur. Löst sich mit rbe in Benzol, $CHCl_3$, Aceton und mit violetter Farbe in conc. Säuren. Die HCl wird durch Sn entfärbt.

yldiimidonaphtol $C_{24}H_{20}N_2O = OH.C_{10}H_5(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim von (1 Mol.) salzsaurem Diimidonaphtol mit (2 Mol.) p-Toluidin auf 100—130° Rothe Nadeln, die allmählich in ein feines Krystallmehl zerfallen. Sehr

yldiimidonaphtol $C_{24}H_{20}N_2O$ (identisch mit der vorhergehenden Verbindung?). Beim Erhitzen von β-Nitroso-α-Naphtol mit Essigsäure und p-Toluidin (FUCHS). othe, oktaëdrische Krystalle (aus Benzol-Alkohol). Schmelzp.: 177°. Löst sich il mit rothvioletter Farbe.

idonaphtol $C_{10}H_7NO_2 = OH.C_{10}H_5\langle{NH \atop O}$. *Bildung.* Beim Kochen von phtol mit Wasser. (Man versetzt salzsaures Diimidonaphtol mit NH_3 bis zur Reaktion und kocht) (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 318). $C_{10}H_8N_2O + H_2O =$ $+ NH_3$. — Gelblichrothe Nadeln. Sublimirt nur zum geringeren Theile unzerır wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. im Kochen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Oxynaphtochinon. Durch smittel entsteht Amidooxynaphtol $NH_2.C_{10}H_5(OH)_2$.

iidonaphtol $C_{10}H_{11}N_3O = C_{10}H_4(NH_2)_3.OH$. *Darstellung.* Durch Behandeln von

Bromäthyläther $C_{12}H_{11}BrO = C_2H_4Br.OC_{10}H_7$. *Bildung.* Entsteht, neben naphtyläther $C_2H_4(OC_{10}H_7)_2$, beim Erhitzen von β-Naphtol mit NaOH, Aethyl und Alkohol auf 100° (KOELLE, *B.* 13, 1954). — Blättchen. Schmelzp.: 96° in Alkohol.

Amidoäthylnaphtyläther $C_{12}H_{13}NO = NH_2.C_2H_4.OC_{10}H_7$. *Bildung.* hitzen von Bromäthylnaphtyläther mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (Ko Amorph; löslich in Aether. — $C_{12}H_{13}NO.HCl + H_2O$. Nadeln. — $(C_{12}H_{13}NO.H$ Nadeln.

Anilidoäthylnaphtyläther $C_{18}H_{17}NO = NH(C_6H_5).C_2H_4.OC_{10}H_7$. *Darstel* Bromäthylnaphtyläther und Anilin (KOELLE). — Blättchen (aus Alkohol). Schm Verbindet sich mit Säuren.

Methylennaphtyläther $C_{21}H_{16}O_2 = CH_2(OC_{10}H_7)_2$. Feine lange Nadeln. 133—134° (KOELLE).

Aethylenäther $C_{22}H_{18}O_2 = C_2H_4(C_{10}H_7)_2O$. Blättchen (aus Benzol). Schm Unlöslich in Wasser, Aether und Alkohol (Trennung von gleichzeitig gebildet äthylnaphtyläther); löslich in Eisessig und in 200 Thln. Benzol.

Benzylnaphtyläther $C_{17}H_{14}O = C_6H_5.CH_2.O.C_{10}H_7$. Glänzende Blätt Alkohol). Schmelzp.: 99° (STÄDEL, *B.* 14, 899).

β-Naphtyläther $C_{20}H_{14}O = (C_{10}H_7)_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von β-N Schwefelsäure (von 50%); beim Einleiten von Salzsäuregas in auf 200—240 β-Naphtol (GRAEBE, *B.* 13, 1850). Beim Erhitzen von β-Naphtol mit 2 Thln. 180—200° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 199). Wird leichter erhalten durch länger von 1 Thl. Naphtol mit 15—20 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,40) (G 209, 148). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Destil setzt oberhalb 360°; sublimirt schwer. Wenig löslich in kaltem Eisessig und leicht in heifsem Weingeist, sehr leicht in Aether und Benzol. — Giebt mit Pik eine in orangegelben Blättchen krystallisirende Verbindung $C_{20}H_{14}O.2C_6H_3(N$ bei 122—122,5° schmilzt (M., W.).

Phosphat $(C_{10}H_7)_3PO_4$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sowie in A $CHCl_3$ (SCHÄFFER).

Acetat $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Naphtol und Ace Entsteht auch beim Erhitzen von Naphtol mit Essigsäure auf 240° (GRAEBE, *B* — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 70° (O. MILLER, *B.* 14, 1602). Riecht schwach

von zunächst gebildeter Chlornaphtolphosphorsäure. Ferner enthält das Ein-
:odukt eine ölige, in Wasser unlösliche Chlornaphtolsulfonphosphorsäure, welche
en mit Natron ebenfalls β-Chlornaphtol liefert. — Feine Nädelchen (aus Wasser).
in stark glänzenden, feinen Prismen, die bei 115° schmelzen. Sehr leicht löslich
., Aether u. s. w.

naphtolphosphorsäure $C_{10}H_8ClPO_4 = (OH)_2.PO.O.C_{10}H_6Cl$. *Bildung.* Ent-
:leiner Menge beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit
50° und Behandeln des Produktes mit Wasser (CLAUS, ZIMMERMANN). Die
: wird mit K_2CO_3 neutralisirt und durch Eindampfen zunächst naphtolsulfon-
e entfernt. Dann fällt man die Chlornaphtolphosphorsäure durch HCl. —
Schmelzp.: 205°. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Alkali in H_3PO_4 und
tol.

naphtol $C_{10}H_6Br.OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen von β-Naphtol mit (1 Mol.)
isessigsaurer Lösung (SMITH, *Soc.* 35, 789). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 84°.
ch bei etwa 130°. Löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol. Giebt bei der
mit alkalischer Chamäleonlösung Phtalsäure.

.bromnaphtol $C_{10}H_3Br_4.OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren
.ng mit überschüssigem Brom (SMITH). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Löslich in
d CS_2; löst sich in Eisessig weniger als Monobromnaphtol. Liefert bei der
mit alkalischer Chamäleonlösung Bromphtalsäure.

sonaphtol $C_{10}H_6(NO).OH$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. β-Naphtol in 10 Thln.
Wasser und 1 Thl. Natronlauge (spec. Gew. = 1,323) und giebt, nach dem Er-
) Thle. Wasser hinzu. Andrerseits löst man 2 Thle. einer Lösung von salpetriger
Vitriolöl (15% N_2O_3 enthaltend — siehe Nitrosoorcin) in 200 Thln. Wasser und
.ösung des Naphtols hinzu. Nach 12—20stündigem Stehen wird der Niederschlag
iit Wasser gewaschen, mit Wasser (bis zu 35 Thln.) versetzt und dazu 1 Thl. Natron-
. Gew. = 1,323) und 35 Thle. Wasser gegeben. Die filtrirte Lösung fällt man mit
Chlorbaryumlösung und zerlegt den Niederschlag durch Anrühren mit 35 Thln.
l Zusetzen von HCl. Das freie Nitrosonaphtol wird mit 15 Thln. H_2O und 1/2 Thl.
: (1,323) erwärmt und die filtrirte Lösung mit 1/10 Vol. Natronlauge versetzt. Das
.tronsalz wird durch HCl zerlegt (STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 146; vgl. FUCHS,
). — Krystallisirt aus Alkohol, Aether, CS_2, Benzol oder Ligroïn in wasser-
nnen Blättchen oder in kurzen, dicken, orangebraunen Prismen. Schmelzp.:
hr wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; schwer löslich
, sehr leicht in Aether, Benzol, CS_2 und Eisessig; löslich in 42 Thln. Alkohol
hr leicht in heifsem. Wird von verd. Salpetersäure in Nitronaphtol übergeführt;
er Einwirkung von Schwefelammonium in Amidonaphtol über. — Die Alkali-
grün; das Natronsalz ist unlöslich in verdünnter Natronlauge. — Das Baryum-
a grüner Niederschlag.

naphtole $C_{10}H_6(NO_2).OH$. 1. α-Nitronaphtol. *Darstellung.* Man übergiefst
rosonaphtol mit 10 Thln. H_2O und giebt das gleiche Volumen HNO_3 (spec. Gew. =
1. Der gebildete Niederschlag wird in 30 Thln. Natronlauge (1 Thl. Natronlauge
Gew. = 1,323 und 50 Thln. H_2O) gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure ge-
HOUSE, GROVES). — Orangebraune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103°
r. *B.* 14, 1792). Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. — Die Alkalisalze
efarben.

tronaphtol. *Bildung.* Beim Kochen von β-Acetnitronaphtalid mit Natron-
OBSON, *B.* 14, 806). — Derbe gelbe Nadeln. Schmelzp.: 103°. Ziemlich löslich
Wasser.

ronaphtol $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$. *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von
n ziemlich viel Alkohol mit überschüssiger, verdünnter Salpetersäure auf 100°. Der
rl abdestillirt, das rohe Dinitronaphtol in Soda aufgenommen und daraus mit HCl
un löst man es in Alkohol, fällt es daraus mit H_2O und krystallisirt es endlich aus
er Zusatz von Thierkohle, um (WALLACH, WICHELHAUS, *B.* 3, 846). — Hellgelbe
Schmilzt, unter plötzlicher Bräunung, bei 195°. Aeufserst schwer löslich in
ı Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$. Verbindet
rer mit Basen als Dinitro-α-Naphtol; die Salze sind meist sehr schwer löslich

tronaphtolmethyläther $C_{11}H_7N_3O_7 = CH_3O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch
n Methylnaphtyläther (STAEDEL, *B.* 14, 900). — Schmelzp.: 213°.

yläther $C_{12}H_9N_3O_7 = C_2H_5O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung.* Wie der Methyläther
— Schmelzp.: 186°

lonaphtole $C_{10}H_6(NH_2).OH$. 1. α-Amidonaphtol. *Bildung.* Aus Nitroso-

naphtol und $(NH_4)_2S$ (STENHOUSE, GROVES). — *Darstellung.* Durch Behandeln von ... tolorange $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$ mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* 14, 1310 ... Schuppen. Liefert bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch β-Naphtochinon ... sich in Ammoniak mit gelber, beim Schütteln mit Luft braunwerdender Farbe (U... schied von β-Amido-α-Naphtol) (LIEBERMANN).

2. β-Amidonaphtol. *Darstellung.* Aus β-Nitronaphtol mit Sn und HCl (JACOBSON ... 14, 806). — Das salzsaure Salz giebt mit Chlorkalk und Eisenchlorid bräunliche N... schläge. Mit Chromsäure erhält man bräunlichgelbe Nadeln (eines Chinons?), die be... noch nicht schmelzen. — $C_{10}H_9NO.HCl$. Nadeln.

β-Naphtolviolett $C_{18}H_{16}N_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N:C_{10}H_5(OH)$. *Bildung.* Beim ... mählichen Eintragen von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in eine auf 11... hitzte Lösung von 1 Mol. β-Naphtol in Essigsäure (MELDOLA, *B.* 12, 2066). Man ... das Produkt mit Wasser, löst es dann in heifsem Alkohol und fällt mit HCl das ... saure Salz. — Das salzsaure Salz $C_{18}H_{16}N_2O.HCl$ krystallisirt aus Alkohol in g... bronzefarbenen Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Die Lö... sind intensiv violett und färben sich mit überschüssigem Vitriolöl tief blau. Zinn... erzeugt eine Leukobase $C_{18}H_{15}N_2O$, die aber an der Luft äufserst leicht wie... Naphtolviolett übergeht. Absorptionsspektrum: MELDOLA, *Soc.* 39, 39. Die freie ... ist ein dunkles, amorphes Pulver, das sich in Benzol mit rother Farbe löst. — Das ... doppelsalz bildet mikroskopische, bronzefarbene Nadeln und ist unlöslich in Alk...

Naphtolazobenzolsulfonsäuren $C_{16}H_{12}N_2SO_4 = SO_3H.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6(OH)$. 1. m-Derivat. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkalischen Lösung von β-Naph... m-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2197). — Rothe Nadeln. Sehr leicht lö... Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. — $Ba(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2 + 5H_2O$. Gelbroth... glänzende Schuppen; sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus β-Naphtol und p-Diazobenzolsulfonsäure. Ist Por... Orange Nr. II. (*B.* 11, 2198; s. S. 1305).

Naphtoldibromazobenzolsulfonsäure $C_{16}H_{10}Br_2N_2SO_4 = SO_3H.C_6H_2Br_2.N...(OH)$. *Bildung.* Aus Dibrom-p-Diazobenzolsulfonsäure und β-Naphtol (STEBBINS, ... 2 246). — Die freie Säure ist ziemlich löslich in heifsem Wasser.

Naphtolazo-p-Xylolsulfonsäure $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_3H)N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Bildun...* Natriumsalz entsteht beim Vermischen der Lösungen von Diazo-p-Xylolsulfonsä... β-Naphtol in Natronlauge (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 447). Durch Zerlegen des Natriums... HCl erhält man die freie Säure. Sie bildet bronzeglänzende, mikroskopische Na... Das Natriumsalz krystallisiot in kleinen röthlichen Blättchen und löst sich leicht in ... — $Ag.C_{18}H_{15}N_2SO_4$. Feine, rothe Nadeln.

β-Naphtoltetrazobenzol $C_{22}H_{16}N_4O = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Dars...* Durch Zusammenbringen einer aus Amidoazobenzol, $NaNO_2$ und HCl bereiteten Lösung vo... azobenzol mit einer alkalischen β-Naphtollösung (NIETZKI, *B.* 13, 1838). — Ziegelrothes ... Krystallisirt aus heifsem Eisessig in metallgrün glänzenden, braunen Blättchen. U... in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem ... Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Zerfällt beim Behandeln mit ... HCl in Amidonaphtol, Anilin und p-Phenylendiamin.

Sulfonsäure $C_{22}H_{16}N_4SO_4 = HSO_3.C_{12}H_8.N_4.C_{10}H_6.OH$. *Darstellung.* Aus de... derivat der Amidoazobenzolsulfonsäure und β-Naphtol (NIEZKI). — Löst sich in Vitri... grüner Farbe. Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam in Amidonaph... Amidoazobenzolsulfonsäure. — $Na.C_{22}H_{15}N_4SO_4$ (bei 130°). Rothe Nadeln (aus w... Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem. Wird nur v... Salzsäure zerlegt. — Das Calcium- und Barymsalz sind unlöslich.

Disulfonsäure $C_{22}H_{16}N_4S_2O_7 = (HSO_3)_2.C_{12}H_7.N_4.C_{10}H_6.OH$. *Darstellung.* ... Diazoderivat der Amidoazobenzoldisulfonsäure und β-Naphtol (NIETZKI). — Verhält si... wie die Monosulfonsäure. — $Na_2.C_{22}H_{14}N_4S_2O_7$ (bei 130°). Haarfeine, hochrothe Nad... Wasser sehr leicht löslich und daraus durch NaCl fällbar. Wird beim Trocknen unter... verlust braun.

Die Natriumsalze der Mono- und Disulfonsäure werden als rother Farbstoff ... richer Scharlach) verwendet.

Naphtol-m-Azobenzoësäure $C_{17}H_{12}N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *B...* Beim Eintragen von m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkalische Lösung von ... β-Naphtol (GRIESS, *B.* 14, 2035). Die Lösung wird nach einiger Zeit mit ... Wasser verdünnt und durch HCl gefällt. — Rothgelbe, schwach goldglänzende ... oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Unlöslich selbst in kochendem ... schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. L... Vitriolöl zu einer intensiv gelbrothen, in dünnen Schichten violettrothen Fl...

ı **Kochen mit Zinn und Salzsäure in m-Amidobenzoësäure und Amidonaphtol**
$K.C_{17}H_{11}N_2O_3 + 2H_2O$. Kleine, rothgelbe Nadeln oder Blättchen, Sehr leicht lös-
ßem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Scharlachrother Niederschlag aus mikroskopischen
tehend.

ylester $C_{19}H_{16}N_2O_3 = C_2H_5.CO_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Bildung.* Aus m-Di-
säureesternitrat und β-Naphtol, in alkalischer Lösung (GRIESS). — Gelbrothe
er lange, schmale Blättchen mit goldgrünem Schimmer (aus Alkohol). Schmelzp.:
st sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Leicht löslich in
d heißem Alkohol.

l $C_{17}H_{13}N_3O_2 = NH_2.CO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Bildung.* Aus m-Diazobenz-
und β-Naphtol, in alkalischer Lösung (GRIESS). — Tieforangefarbene, haar-
eln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr
ich in Aether und in kochendem Alkohol. Löst sich allmählich in kochender,
Kalilauge unter Bildung von Naphtolazobenzoësäure.

›htolazohippursäuure $C_{19}H_{15}N_3O_4 = CO_2H.CH_2.NH.CO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$.
Aus Diazohippursäurenitrat und β-Naphtol, in alkalischer Lösung (GRIESS,
:0). — Rothgelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen.
' und Aether fast unlöslich, schwer löslich in heißem Alkohol.

aaphtol $C_{10}H_7.SH$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Naphtalinsulfonsäure-
t Zn und H_2SO_4 (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 711). — Kleine, glänzende Schuppen
ıol). Schmelzp.: 75° (BILLETER, *B.* 8, 463). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.
L_7S,. Orangegelbes Krystallpulver.

tyldisulfid $(C_{10}H_7)_2S_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 132° (BILLETER, vrgl.
u).

ıtylrhodanid $C_{10}H_7.SCN$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Thionaphtolblei
ran (BILLETER). — Fest. Schmelzp.: 35°. Zerfällt vollständig bei der Destilla-
egt sich mit KHS in Thionaphtol und KSCN. Conc. Salzsäure bewirkt Spal-
)$_2$, NH_3 und Thionaphtol. Mit Natriumamalgam tritt bei 150—160° eine glatte
in Naphtyldisulfid und NaCN ein.

›htolsulfonsäure $OH.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Naphtol
löl (SCHAEFFER, *A.* 152, 298). Beim Schmelzen von Naphtalindisulfonsäure
(EBERT, MERZ, *B.* 9, 610; ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* 39, 135). — Kleine,
Krystalle. Schmilzt bei 122° unter Rothfärbung (E., M.). Leicht löslich in
d Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwachgrüne
Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200—210° glatt in β-Naphtol und
im Behandeln des Kaliumsalzes mit 1 Mol. PCl_5 entsteht wahrscheinlich zunächst
l $OH.C_{10}H_6.SO_2Cl$, das aber mit Wasser nur zum Theil β-Naphtolsulfonsäure rege-
em daneben die Säuren $C_{20}H_{14}S_2O_7$ und $C_{20}H_{16}P_2S_2O_{13}$ gebildet werden. Wendet
. PCl_5 auf 1 Mol. des Kaliumsalzes an, so entstehen gleichfalls letztere Säuren
en noch die Säuren $C_{10}H_9PSO_7$, $C_{40}H_{26}S_4O_{13}$ und $O(C_{10}H_6.SO_3H)_2$, sowie etwas
ıphtalin und eine Chlornaphtolsulfonphosphorsäure. Mit 3 Mol. PCl_5 endlich erhält
ıtlich ε-Dichlornaphtalin und Chlornaphtolphosphorsäure (CLAUS, ZIMMERMANN,
). — Die wässerige Lösung der Salze fluorescirt schwach blau. Bei der Einwirkung
auf eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes entsteht zunächst ein Monobrom-
d dann ein Salz $C_{10}H_4BrSO_6.K$ [$= C_{10}H_4(O_2)(OBr)SO_3K$?], das sich leicht in
ı Wasser, aber nur mäßig in kaltem löst und in dunkelgelben Tafeln krystalli-
TRONG, GRAHAM). — $NH_4.C_{10}H_7SO_4$. Lange, flache Prismen; 100 Thle. Wasser lösen
Thle. Salz (MELDOLA, *Soc.* 39, 41). — $K.C_{10}H_7SO_4 + xH_2O$. Nadeln oder Blätter.
ich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Verliert über Schwefelsäure alles
ser (E., M.). Wasserfrei; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 2 Thle. (A., G.). — $Ca.\bar{A}_2$
Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine
leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (S.).

ryläthersulfonsäuren $C_{12}H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_{10}H_6.SO_3H$. 1. β-Aethyläthersul-
. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Theile Aethylnaphtyläther und Vitriolöl
R, *Z.* 1870, 366). — $K.C_{12}H_{11}SO_4 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.
Nadeln; in Wasser noch schwerer löslich als das Kaliumsalz.
.yläthersulfonsäure. *Darstellung.* Durch Behandeln von β-Naphtolsulfonsäure
and C_2H_5J (MAIKOPAR). — $KC_{12}H_{11}SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser,
heißem.

naphtolätherphosphorsäure $C_{10}H_9PSO_7 = (OH)_2.PO.O.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bil-*
eim Erwärmen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5
Behandeln des Produktes erst mit kaltem und dann mit heißem Wasser

(CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1482). Die freie Säure wird mit K_2CO_3 neutralisir zunächst die Salze der naphtolsulfonsauren Naphtolsulfonsäure und der β-Naphtol säure entfernt. Die Mutterlauge zersetzt man mit H_2SO_4, filtrirt vom Kaliumsal neutralisirt das Filtrat mit Baryt und kocht den Niederschlag mit Wasser aus. Säure wird durch Kochen mit Alkali leicht in Phosphorsäure und β-Naphtolsulfo zerlegt. — $Ba_3(C_{10}H_6PSO_7)_2$. Pulver, in Wasser sehr schwer löslich.

Aetherpyrophosphorsäuredinaphtolsulfonsäure $C_{20}H_{16}P_2S_2O_{13}$ = O[P($OC_{10}H_6.SO_3H]_2$. *Bildung* und *Darstellung*. Wie bei Sulfonaphtolätherphospho nur wendet man gleiche Moleküle β-Naphtolsulfonsäuresalz und PCl_5 an und fällt schl das erhaltene Baryumsalz mit Alkohol (CLAUS, ZIMMERMANN). — $Ba_2.C_{20}H_{12}P_2S_2O_{13}$. Blättchen. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Phosphorsäure und β-Naphtolsulfonsäure.

Naphtolsulfonsaure Naphtolsulfonsäure $C_{20}H_{14}S_2O_7$ = $OH.C_{10}H_6.SO_2.($ SO_3H. *Bildung*. Bei 2stündigem Erwärmen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem mit (2 Mol.) PCl_5 auf 100°, Behandeln des Produktes mit Aether und Waschen und der ätherischen Lösung mit Wasser (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1481). — Ge Masse, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $OH.C_{10}H_6.SO_2.C_{10}H_6.SO_3K$. Wi Neutralisiren der Säure mit K_2CO_3 erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol, worin es in (ziemlich löslich ist, in Blättchen; schwer löslich in Wasser. Wird von heifser Salzsäu verändert, geht aber beim Kochen mit Kali in β-Xnaphtolsulfonsäure über.

Naphtolätherdisulfonsäure $C_{20}H_{14}S_2O_7$ = $O(C_{10}H_6.SO_3H)_2$. *Bildung* Kaliumsalz $O(C_{10}H_6.SO_3K)_2$ entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfo Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 100°, Waschen des Produktes mit kaltem Wa Kochen des Rückstandes mit heifsem Wasser. Wird die wässrige Lösung mit neutralisirt, so krystallisirt zuerst naphtolsulfonsaures Naphtolsulfonsäuresalz a späteren Krystallisationen behandelt man mit Alkohol, wodurch nur das naphto sulfonsaure Salz gelöst wird (CLAUS, ZIMMERMANN). — $O(C_{10}H_6.SO_3K)_2$. Un zweigartige Gebilde (aus Wasser). In Alkohol leicht löslich.

Tetraanhydronaphtolsulfonsäure $C_{40}H_{26}S_4O_{13}$ = $O(C_{10}H_6.SO_2.O.C_{10}H_6$ *Bildung*. Beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) 150° und Waschen des Produktes mit kaltem Wasser und Kochen des Rückstandes mi Wasser. Die freie Säure neutralisirt man mit K_2CO_3 (CLAUS, ZIMMERMANN freie Säure bildet Flocken, die sich zu einer weichen Masse zusammenballen. — O($O.C_{10}H_6.SO_3K)_2$. Gelatinöse Masse; scheidet sich aus Alkohol in kleinen, kugeligen M

Blauer Farbstoff aus Naphtolsulfonsäure und Nitrosodimethylanilin: STE 13, 2179.

Brom-β-Naphtolsulfonsäure $C_{10}H_7BrSO_4$ = $OH.C_{10}H_5Br.SO_3H$. *Bildu* erhält das Kaliumsalz durch Eintragen der theoretischen Menge Brom in ein sättigte wässrige Lösung von β-Naphtolsulfonsäure (ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* — Liefert bei der Oxydation Phtalsäure. — $K.C_{10}H_6BrSO_4 + 2H_2O$. Breite, du Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,4 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca(C_{10}H_6$ xH_2O. Sehr dünne Blättchen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und nicht vie kochendem.

Nitrosonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_7NSO_5$ = $OH.C_{10}H_5(NO).SO_3H$ = $C_6H_4.C$ $(OH)(SO_3H)$?. *Darstellung*. Man versetzt die Lösung von 1 Thl. nitrosonaphtolsul Ammoniak in 16—18 Thln. Wasser mit (1 Mol.) Natriumnitrit und fügt, unter Kühl Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu. Die Lösung wird dann mit NH_3 übers mit $BaCl_2$ gefällt und der grüne Niederschlag mit kaltem und dann mit heifsem \ waschen (MELDOLA, *Soc.* 39, 41). — Orangefarbene, mikroskopische Krystallkörner löslich in Wasser. Liefert beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure ode keine Phtalsäure. Versetzt man das Baryumsalz mit einer eisessigsauren Lös Phenolen (oder Basen), giebt etwas H_2SO_4 hinzu und erwärmt, so entstehen charakt (meist dunkelblaue) Färbungen. — $Mg.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Dunkelorangefarben mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_6NSO_5)_2 + H_2O$. Wird durch Uebergiefsen basischen Salzes mit verd. Salzsäure erhalten. — Lange, orangefarbene, goldglänzend flacher Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 30° 2 Thle. Salz. — $Ba.C_{10}H_5NSO_5 + 2H$ durch Fällen der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$ erhalten. — Grüne, mikroskopische Nad liert erst bei 240—250° alles Krystallwasser. — $Zn.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Grofse ora Schuppen, mit dunkelgrünem Reflex; mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_{10}H_5NSC$ Ocherfarbene Nädelchen, unlöslich in siedendem Wasser. — $Ag.NH_4.C_{10}H_5NSO_5$ - $C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Niederschlag, aus dunkelgrünen, mikroskopischen Nadeln bestehe

Amidonaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_9NSO_4$ = $OH.C_{10}H_5(NH_2).(SO_3H)$. 1. Sä Nitrosonaphtolsulfonsäure. *Darstellung*. Durch Kochen von Nitrosonaphtols

ınd Salzsäure (MELDOLA). — Lange, farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser. :h an der Luft.

:e aus Azobenzoënaphtolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von zoësäure-β-Naphtolsulfonsäure mit wässerigem Schwefelammonium (GRIESS, *B.* $CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H + 2H_2S = CO_2H.C_6H_4.NH_2 + NH_2.C_{10}H_5(OH)$. S_2. — Grauweiſse Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kochendem Wasser schwerer in Alkohol. Unlöslich in Aether.

ensolnaphtolsulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2SO_4 = C_6H_5.N:N.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Dar-* Durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in eine alkalische Lösung von β-Naphtolsulfonsäure . 11, 2197). — Rothbraune Nädelchen von goldgrünem Flächenschimmer. Mäſsig Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2$. Gelbrothe Warzen; sehr wenig lösdendem Wasser.

obenzolsulfonsäurenaphtolsulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5$. H. *Darstellung.* Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine alkalische n β-Naphtol (GRIESS). — Gelbrothe, krystallinische Masse; in jedem Verhältniss r und Alkohol löslich. Das Natronsalz wird als gelber Farbstoff benutzt. — $N_2S_2O_7 + 7^1/_2H_2O$. Tief orangerothe, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in 'asser.

ıaphtolsulfonsäure $C_{20}H_{14}N_2SO_4 = SO_3H.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Bildung.* intragen von Diazonaphthionsäure in eine alkalische Lösung von β-Naphtol — Kleine, rothbraune Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in fast unlöslich in Aether. Die Salze werden als rother Farbstoff benutzt. Ein von 7 Thln. des Natronsalzes dieser Säure mit 3 Thln. des Natronsalzes der zobenzolsulfonsäure bildet das käufliche „rouge français" (MILLER, *B.* 13, 268).

›benzoësäure-β-Naphtolsulfonsäure $C_{17}H_{12}N_2SO_6 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH)$. *Bildung.* Durch Eintragen von (1 Mol.) m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkasung von β-Naphtolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 14, 2036). — Dunkelrothbraune, grünglänzende Nadeln oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser t in heiſsem, scheidet sich aber nicht aus beim Erkalten der kochend gesättigten ı Lösung. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird vässerigen Lösung durch HCl gefällt. Färbt Seide und Wolle orangefarbig. eim Kochen mit Zinn und Salzsäure in m-Amidobenzoësäureamidonaphtol und nit wässerigem Schwefelammonium tritt Spaltung in m-Amidobenzoësäure und ıhtolsulfonsäure ein. — $Ba(C_{17}H_{11}N_2SO_6)_2 + 4H_2O$. Wird durch Vermischen einer mit versetzten, heiſsen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ als rothgelber, aus feinen Nadeln be- Niederschlag erhalten.

ıtoldisulfonsäuren $OH.C_{10}H_5(SO_3H)_2$ (GRIESS, *B.* 13, 1956). *Darstellung.* Man -Naphtol mit 2—3 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100—110° und neutralisirt die it $BaCO_3$. Es scheidet sich zunächst das Baryumsalz der Monosulfonsäure ab; das :d eingedampft und stehen gelassen, bis die gallertartige Masse der Disulfonsäuresalze sch geworden ist. Dann wird dem Gemisch durch kaltes Wasser das Salz der β-Di- entzogen, während das α-Salz ungelöst bleibt.

'isulfonsäure. Zerflieſsliche, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Diazokörpern zu rothen Farbstoffen. zeigen in wässriger Lösung eine blaugrüne Fluorescenz, namentlich auf Zusatz — Das Natriumsalz krystallisirt in Warzen; es löst sich sehr leicht in kaltem ar nicht in Alkohol. — $Ba.C_{10}H_6S_2O_7 + 6H_2O$. Nadeln; ziemlich leicht löslich in 'asser, schwer in kaltem, fast unlöslich in Alkohol.

isulfonsäure. Gleicht ganz der α-Säure. — Das Natriumsalz krystallisirt in :n Täfelchen oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in Alkohol (das α-Salz ist darin unlöslich). — $Ba.C_{10}H_6S_2O_7 + 8H_2O$. Sehr kleine Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer selbst in stark verdünntem Alkohol.

lonaphtol-α-Disulfonsäure $C_{10}H_9NS_2O_7 + 3H_2O = NH_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2 +$ *'ildung.* Beim Behandeln von m-Azobenzoësäure-β-Naphtol-α-Disulfonsäure mit n Schwefelammonium (GRIESS, *B.* 14, 2042). — Schmutzigweiſse, kleine, schmale Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und ziemlich leicht in verdünntem

enzol-β-Naphtoldisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. Durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in eine alkalische Lösung von β-Naphtolıre (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 244). — Metallglänzende Blättchen, sehr leicht löslich und Alkohol. Zerfällt mit Sn und HCl in Anilin und Amidonaphtoldisulfon- $Na_2.C_{16}H_{10}N_2S_2O_7$. Kleine, orangerothe, metallgrün glänzende Blättchen. Sehr leicht Wasser. — Ba.Ā. Orangefarbene Blättchen, wenig löslich in Wasser.

p-Azobenzolsulfo-β-Naphtoldisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2S_3O_{10}$ = $SO_3H.C_6H_4$: $C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Naphtoldisulfonsäurelösung (STEBBINS). — Orangefarbene Blätter, sehr leicht löslich Wasser. Zerfällt mit Sn und HCl in p-Anilinsulfonsäure und Amidonaphtoldisulfons. — $Na_3.C_{16}N_9N_2S_3O_{10}$. Orangefarbenes Pulver, äufserst löslich in Wasser.

p-Azotoluol-β-Naphtoldisulfonsäure $C_{17}H_{14}N_2S_2O_7$ = $CH_3.C_6H_4.N_2.C_{10}H_4(O$ $(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolnitrat und Naphtoldisulfonsäure (STEBBINS). Rothe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_{17}H_{12}N_2S_2O_7$. Rothbraunes Krystallpulver. — Ba.Ä. Rothes Krystallpulver, wenig löslich in Wasser.

m-Azobenzoësäure-β-Naphtol-α-Disulfonsäure $C_{10}H_{17}N_2S_2O_9$ = $CO_2H.C_6H_4$ $C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes der β-Naphtol-α-Disulfonsäure wird mit etwas NH_3 und dann mit (1 Mol.) m-Diazobenzoësäurenitrat versetzt. Nach einiger Zeit verdünnt man mit viel Wasser, säuert mit HCl stark an und fällt kochend heifs mit $BaCl_2$. Der Niederschlag wird, nach dem Waschen, mit der theoretischen Menge H zerlegt (GRIESS, *B.* 14, 2037). — Scheidet sich aus der heifsen, alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösung in gelbrothen, mikroskopischen Nadeln ab. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Färbt Seide und Wolle orange. Wird von wässrigem Schwefelammonium in m-Amidobenzoësäure und Amidonaphtolsulfonsäure zerlegt. — $Ba.C_{10}H_{15}N_2S_2O_9 + 6H_2O$. Rother, voluminöser Niederschlag, der beim Trocknen körnig-krystallinisch wird. — $Ba_3(C_{10}H_{14}N_2S_2O_9)_2 + 12H_2O$. Wird durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ in kleinen, rothen Körnern erhalten, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

Azo-m-Sulfonsäure-β-Naphtol-α-Disulfonsäure $C_{17}H_{12}N_2S_3O_{12}$ = $CO_2H.C_6H_3(S$ $N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von m-Diazosulfobenzoësäure in eine alkalische Lösung von β-Naphtol-α-Disulfonsäure (GRIESS, *B.* 14, 2038). — Wird aus der heifsen, wässrigen Lösung durch HCl in glänzenden, gelbrothen Nadeln oder k Prismen erhalten. Aeufserst leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ba_3.(C_{17}H_9N_2S_3O_{12})_2 + 3H_2O$. Wird aus einer mit HCl versetzten, wässrigen Lösung der Säure durch $BaCl_2$ als schleimige Masse erhalten, die sich beim Kochen in gelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln umwandelt. — $Ba_2.C_{17}H_8N_2S_3O_{12} + 5H_2O$. Fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ als körnig-krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus.

2. Dimethylnaphtol $C_{12}H_{12}O$ = $(CH_3)_2.C_{10}H_5.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen santoniger oder isosantoniger Säure mit $Ba(OH)_2$ bis über die Schmelztemperatur des Bleies (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* 12, 1575). Das Produkt wird mit Wasser gekocht und aus der Lösung durch CO_2 das freie Phenol gefällt. — Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 135°. Beginnt schon bei 100° zu sublimiren. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$.

Methyläther $C_{13}H_{14}O = CH_3O.C_{12}H_{11}$. Krystallinisch. Schmelzp.: 68°.

Aethyläther $C_{14}H_{16}O = C_2H_5O.C_{12}H_{11}$. Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

Acetat $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{12}H_{11}$. Blättchen. Schmelzp.: 78°.

3. Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$ — s. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$.

L. Phenole $C_nH_{2n-14}O$.

1. Phenole $C_{12}H_{10}O = C_6H_5.C_6H_4.OH$.

1. **Oxydiphenyl** (p-Derivat?). *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. diphenylsulfonsaurem Kalium $C_6H_5.C_6H_4.SO_3K$ mit 3 Thln. KOH (LATSCHINOW, Ж. 5,). Seideglänzende Nadeln oder schmale Blättchen (aus Alkohol von 40%). Schmelzp.: 164—165°; Siedep.: 305—308°. Verflüchtigt sich ziemlich schwer mit Wasserdämpfen. Ist in der Kälte geruchlos. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Ammoniak und Alkalicarbonaten, doch wird diesen Lösungen durch Aether alles Oxydiphenyl entzogen. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Giebt mit Bleizucker einen, in Essigsäure unlöslichen, Niederschlag.

Benzoat $C_{19}H_{14}O_2 = C_7H_5O_2.C_{12}H_9$. Tafeln (aus Toluol-Alkohol). Schmelzp. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in kochendem Toluol (LATSCHINOW).

Nitrooxydiphenyl $C_{12}H_9(NO_2)O$. *Darstellung.* Man übergiefst 3 Thle. Oxydiphenyl mit 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und destillirt das gebildete Produkt mit

enyl verflüchtigt sich, während Dinitrooxydiphenyl zurück bleibt (LATSCHINOW). — onengelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 67°. Sublimirt leicht. Leicht ether. Sehr schwache Säure; die Alkalisalze sind roth und verlieren beim auch schon beim Lösen in Wasser, einen Theil ihrer Säure.

ooxydiphenyl $C_{12}H_8(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Siehe Nitrooxydiphenyl. — Goldblättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol. — $K.C_{12}H_7N_2O_5 + 2H_2O$. Ring- oder lockenförmig gewundene Blättchen; h in Wasser.

nylmercaptan $C_{12}H_9(SH)$. *Darstellung.* Durch Reduktion von Diphenylsulfon-$C_{12}H_9.SO_2Cl$ mit Sn und HCl (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 386). — Weiße Masse. dämpfen flüchtig. Schmelzp.: 110—111°. Löslich in Alkohol und Aether, CS_2 und Benzol. — $Pb(C_{12}H_9S)_2$. Dunkelrothbrauner, mikrokrystallinischer

nylsulfid $C_{24}H_{18}S = (C_{12}H_9)_2S$. *Darstellung.* Durch Destillation von Bleidiphe-$Pb(C_{12}H_9S)_2$ (GABRIEL, DEUTSCH). — Große Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: Mäßig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, CS_2, Benzol.

nyldisulfid $C_{24}H_{18}S_2 = (C_{12}H_9)_2S_2$. *Darstellung.* Durch Oxydation von Diphenyl- der Luft, oder rascher durch Erwärmen desselben mit verd. Salpetersäure (GABRIEL, - Flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 148—150°. Ziemlich leicht löslich und CS_2, schwieriger in Aether und Eisessig. Unlöslich in Alkalien (Unter- Diphenylmercaptan).

nylsulfon $(C_{12}H_9)_2SO_2$ — siehe Diphenyl $C_{12}H_{10}$ S. 1239.

nylmonosulfacetsäure $C_{14}H_{12}SO_2 = C_{12}H_9S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Ver- Lösungen von Diphenylmercaptan und Chloressigsäure in Natronlauge (GABRIEL, — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Schwer löslich in Wasser und chter in CS_2, Benzol und Aether.

phenylsulfonsäure $C_{12}H_{10}SO_4 = C_{12}H_8(OH)(SO_3H)$. *Darstellung.* Bei vorsich- nen von 1 Thl. Oxydiphenyl mit 3 Thln. Vitriolöl entsteht viel Oxydiphenyldisul- neben einer kleineren Menge der Monosulfonsäure. Man entfernt den grössten Theil der felsäure durch $BaCO_3$ oder $PbCO_3$ und neutralisirt dann mit K_2CO_3. Beim Ver- Lösung krystallisirt zunächst das Salz der Monosulfonsäure. — Letztere Säure ent- beim Schmelzen von Diphenylsulfonsäure mit Kali (LATSCHINOW, *Ж.* 5, 54). — ind meist schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol, etwas leichter in n 40%. Das K-, Ca- und Ba-Salz scheiden sich in Nadeln, Blättchen oder Massen aus. Die Säure bildet sehr leicht basische Salze $C_{12}H_8SO_4.Mé_2$, die in nz unlöslich sind. Mit Eisenchlorid geben die Salze keine Färbung. — $+ H_2O$. Blättchen. Zerfällt bei der trocknen Destillation in das disulfonsaure Salz henyl. $2K.C_{12}H_9SO_4 = K_2.C_{12}H_8S_2O_7 + C_{12}H_9(OH)$. — $Ca(C_{12}H_9SO_4)_2 + 3H_2O$. $Ba(C_{12}H_9SO_4)_2 + H_2O$. Haarfeine Nadeln. — $Cu(C_{12}H_9SO_4)_2.2K.C_{12}H_9SO_4 + 6H_2O$. dünne Blättchen. Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $CuSO_4$ dargestellt.

phenyldisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = C_{12}H_7(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung* und *Dar-* - siehe die Monosulfonsäure. Bildet sich auch beim Erhitzen des Kaliumsalzes ulfonsäure (s. d.). — Das Kaliumsalz giebt mit Eisenchlorid eine intensive ung (Unterschied von der Monosulfonsäure). Es wird durch Kalk-, Baryt-, Blei- salze nicht gefällt, erst auf Zusatz von NH_3 erhält man Niederschläge von alzen. — $K_2.C_{12}H_8S_2O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und daraus ol fällbar.

diphenyl *Bildung.* Beim Versetzen von p-Amidodiphenylsulfat $(NH_2.C_{12}H_9)_2$. Kaliumnitrit (HÜBNER, *A.* 209, 348). — Blättchen. Schmelzp.: 151—152°. und mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und ich in kaltem Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe.

ro-p-Oxydiphenyl $C_{12}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.OH$ ($OH : NO_2 = 4 : 2$[1]). Aus Isoamidonitrodiphenyl und salpetriger Säure (SCHULTZ, STRASSER, *A.* 207, 351). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 138°.

o-p-Oxydiphenyl $C_{12}H_9NO_3$ ($OH : NO_2 = 4 : 4$[1]). *Bildung.* Durch Austausch egen OH in Amidonitrodiphenyl (SCHULTZ, SCHMIDT, *A.* 207, 347). — Nadeln. 170°.

-p-Amido-p-Nitrodiphenyl $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_6H_3(NO_2).OH$. Nadeln. Schmelzp.: 264° (SCHMIDT, SCHULTZ).

diphenylmercaptan $C_{12}H_{11}NS = NH_2.C_{12}H_8.SH$. *Bildung.* Durch Kochen odiphenylsulfonsäurechlorid mit Sn und HCl (GABRIEL, DAMBERGIS, B. 13,

1410). — Scheint sehr unbeständig zu sein. — $C_{12}H_{11}NS.HCl$. Kleine Blättchen. durch Wasser, unter Abscheidung einer amorphen Masse, zersetzt.

Amidodiphenylsulfacetsäure $C_{14}H_{13}NSO_2 = NH_2.C_{12}H_8S.CH_2.CO_2H$. *Darst.* Durch Versetzen einer alkalischen Lösung von Amidodiphenylmercaptan mit chloressig Alkali (GABRIEL, DAMBERGIS). — Körnig-krystallinische Masse. Schmilzt oberhalb Schwer löslich in heifsem Wasser.

2. Benzylphenol $C_{13}H_{12}O = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Durch Erhitzen von I mit Benzylchlorid und Zink (PATERNÒ, *J.* 1872, 405). Beim Behandeln eines Ge von Phenol, Benzylalkohol und Essigsäure mit Vitriolöl (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, Beim Erwärmen eines Gemenges von Phenol und Benzylalkohol mit $ZnCl_2$ (LIEB *B.* 14, 1844). Das Acetat entsteht beim Versetzen eines Gemenges von Phenylacet Benzylchlorid mit Chloraluminium (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* 37, 723). — Nadel Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°; Siedep.: 175—180° bei 4—5 mm (P.); Schm 80—81°; Siedep.: 320—322° (PERKIN, HODGKINSON); 314—316 (LIEBMANN). Lö in festen Alkalien, aber nicht in NH_3. Zerfällt bei der Destillation mit P_2O_5 in I Phenol und Anthracen. $2C_{13}H_{12}O = C_6H_6 + C_6H_6O + C_{14}H_{10} + H_2O$ (PATERNÒ, F *J.* 1873, 391).

Methyläther $C_{14}H_{14}O = CH_3O.C_{13}H_{11}$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Ge von Anisol und Benzylchlorid mit Zink (PATERNÒ, *J.* 1871, 468). — Flüssig. Si 305°; 177° bei 10 mm; 155° bei 4 mm (PATERNÒ, *J.* 1872, 405). Zerfällt beim E mit HJ in CH_3J und Benzylphenol.

Phosphat $C_{39}H_{33}PO_4 = (C_{13}H_{11})_3PO_4$. *Bildung.* Aus Benzylphenol und PC TERNÒ, FILETI, *J.* 1873, 440). — Krystalle. Schmelzp.: 93—94°. Wenig löslich in leichter in $CHCl_3$ und Alkohol.

Acetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 317° (cor.); spec. (1,1043 bei 16° (PATERNÒ, FILETI).

Benzoat $C_{20}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_{13}H_{11}$. Dünne, trikline Blättchen. Schmelz

Dibrombenzylphenol $C_{13}H_9Br_2.OH(?)$. *Bildung.* Beim Behandeln von phenol (in CS_2 gelöst) mit überschüssigem Brom (PATERNÒ, FILETI). — Amorph. Sch 175°. Löslich in $CHCl_3$ und CS_2, unlöslich in Alkohol und Aether.

Benzylphenoldisulfonsäure $C_{13}H_9(OH)(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Durch E von 1 Thl. Benzylphenol mit 1½ Thln. Vitriolöl (PATERNÒ, FILETI). — Die Säure u Salze sind amorph.

3. Phenole $C_{14}H_{14}O$.

1. **Benzylkresol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln ei menges von Benzylchlorid und Kresol mit Zink (PATERNÒ, MAZZARRA, *J.* 1878, Flüssig. Siedep.: 260—265° bei 40 mm.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. Siedep.: 245—246° bei 34 mm.

2. **Tolylphenol** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.OH$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von mit Chlorxylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Zinkpulver (MAZZARRA, *J.* 1879, 521). — Flüssig. 250—255° bei 8—10 mm. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. Siedep.: 250° bei 9 mm.

3. **Oxydibenzyl** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$.

Oxydibenzylsulfonsäure $C_{14}H_{12}(OH)(SO_3H)$ entsteht beim Schmelzen von zyldisulfonsäure mit Kali bei niedriger Temperatur (KADE, *B.* 7, 239). — Fein chen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem. Liefert beim Schme Kali Dioxydibenzyl.

4. Cuminylphenol $C_{16}H_{18}O = C_3H_7.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Durch Be eines Gemenges von Phenol und Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$ mit Eisessig und Schw (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875. 438). — Oel Siedep.: 300° bei 700 mm.

LI. Phenol $C_{12}H_{2n-16}O$.

Oxystilben $C_{14}H_{12}O = OH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$. Der **Methyläther** $CH_3.OC_1$ steht, neben CO_2, beim Erhitzen von p-Methoxylphenylzimmtsäure $CH_3O.C_{14}H$ (OGLIOLARO, *J.* 1879, 732). — Derselbe bildet dünne, glänzende Blättchen, die schmelzen und unzersetzt destilliren. Löslich in Aether und Alkohol.

LII. Phenole $C_nH_{2n-18}O$.

$C_{14}H_{10}O$.

rol $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_3(OH)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Anthracensulfon-
$_9.SO_3H$ (aus Anthrachinonsulfonsäure dargestellt) mit Kali (LIEBERMANN, *B.* 12, 590). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Löst ilauge und Barytwasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, aber nicht)ie alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nur etwas dunkler gelb. ı Vitriolöl mit gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung blau. Reducirt Nimmt beim Schmelzen mit Kali keinen Sauerstoff auf. Das Acetat geht :n mit CrO_3 und Essigsäure in Oxyanthrachinonacetat über.

läther $C_{16}H_{14}O = C_2H_5O.C_{14}H_9$. Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: Siedet fast unzersetzt. Alkoholisches Ammoniak wirkt bei 160° nicht ein.

; $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Mikroskopische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: :er löslich in kaltem Eisessig, sehr leicht in Benzol.

säuren $OH.C_{14}H_8.SO_3H$. *Bildung.* Beim Schmelzen der beiden isomeren isulfonsäuren mit Kali entstehen zunächst Anthrolsulfonsäuren, welche bei :hmelzen mit Kali in Dioxyanthracene $C_{14}H_8(OH)_2$ übergehen (LIEBERMANN, *B.*

l β-Anthrol (?). *Bildung.* Aus den beiden isomeren Anthracensulfon-
alten durch Behandeln von Anthracen mit Schwefelsäure) sollen nach LINKE .1, 227) durch Schmelzen mit Kali zwei isomere Anthrole entstehen.

hrol krystallisirt (aus wässrigem Alkohol) in hellgelben Nadeln, die sich bei en, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, we- HCl_3; unlöslich in Wasser. Oxydirt sich in alkalischer Lösung, oder mit Luftzutritt gekocht, zu einem dunkelblauen Körper.

hrol bildet gelbliche Säulen, die sich etwas schwerer in Alkohol und Aether -Anthrol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

:anol $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{CH}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei $^1/_4$stündigem Erhitzen von je 20 g ›n mit 80 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 4 g weifsem Phosphor NN, TOPF, *B.* 9, 1202). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 163—170°. Löst in kalten Alkalien, aber leicht beim Kochen mit gelber Farbe. Die Lösung ıuerstoff, und bei längerem Kochen wird viel Anthrachinon gebildet. Liefert ·n mit Zinkstaub Anthracen und beim Erhitzen mit HJ und Phosphor An- ·ür.

; $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 126—131°.

ınthrol $C_{14}H_9.OH$. *Bildung.* Durch Schmelzen von α(?)-Phenanthrensulfon- Kali (REHS, *B.* 10, 1253). — Blau fluorescirende Blättchen (aus Benzol-Ligroïn). 112°. Etwas löslich in Wasser, schwer in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol und ıiger leicht in Benzol.

; $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118°.

throl $C_{15}H_{12}O$ — s. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$.

Phenole mit 2 Atomen Sauerstoff.

lgenden sind nur diejenigen Phenole mit 2 Atomen Sauerstoff abgehandelt, :i Hydroxylgruppen im aromatischen Kerne enthalten. Es sind also zwei- ›rper, die sich mit zwei Molekülen einer einbasischen Säure u. s. w. verbinden. ı dieser Phenole sind einstweilen nur die Anhydride bekannt, entstanden durch ι $1H_2O$ aus dem Molekül des Phenols. Die betreffenden Körper sind bei den den Phenolen abgehandelt, z. B. das Phenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_{10}O$ bei den $_nH_{2n-20}O_2$; ebenso sind das Diphenylenoxyd $(C_6H_4)_2O$ und seine Derivate $_{12}H_8S_2$ u. s. w. bei den Phenolen $C_nH_{2n-14}O_2$ beschrieben.

LIII. Phenole $C_nH_{2n-6}O_2 = C_nH_{2n-8}(OH)_2$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ können durch indirekte Oxydation der Phenole C_nH_{2n-} dargestellt werden, z. B. durch Schmelzen der Haloïdsubstitutionsprodukte oder Sulfonsäuren dieser Phenole mit Kali. $C_6H_4Br(OH) + KOH = C_6H_4(OH)_2 + KBr$. Au durch Behandeln der Amidoderivate der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit salpetriger Säure erh man die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$. Aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} gewinnt man Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ durch Schmelzen der Disulfonsäure oder der substituirten Mo sulfonsäuren jener Kohlenwasserstoffe mit Kali. $C_6H_4(SO_3H)_2 + 2KHO = C_6H_4(OH)_2 + 2K_2SO_3$. — $C_6H_4Cl.SO_3K + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + K_2SO_3 + KCl$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ entstehen ferner bei der trocknen Destillation der einbasis dreiatomigen Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$. $(OH)_2.C_6H_3.CO_2H = C_6H_4(OH)_2 + CO_2$ und bei Reduktion der Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ (mit schwefliger Säure u. s. w.). $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_4(OH)_2$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ sind unzersetzt flüchtig und in Wasser meist bedeute leichter löslich als die einatomigen Phenole. Sie verbinden sich, nach Art der Letzter mit Basen und mit Säuren. Auch durch Alkoholradikale können beide Hydroxylwas stoffatome vertreten werden. Die Darstellung aller dieser Derivate erfolgt ganz wie l den entsprechenden Derivaten der einatomigen Phenole.

Eigenthümlich ist das Verhalten der o- und m-Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ gegen Eise chlorid. Dieses bewirkt in den Lösungen jener Oxyphenole charakteristische Färbung (violett, grün...). Das p-Oxyphenol $C_6H_6O_2$ wird von Eisenchlorid einfach zu Chi $C_6H_4O_2$ oxydirt. Diese Reaktion kommt allen Oxyphenolen zu, welche durch Redukti aus Chinonen entstehen. Es folgt daraus aber noch nicht, dass alle Oxyphenole, wel durch Eisenchlorid in Chinone übergeführt werden, zur p-Reihe gehören, da es wahr scheinlich Chinone giebt, in welchen die Sauerstoffatome nicht die p-Stellung einnehm Die Oxyphenole, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch ein (Alkohol-) Radikal vertre ist, geben die gleiche Färbung wie die Stammsubstanz, sind aber beide Hydrox durch Radikale vertreten, so erzeugt Eisenchlorid keine Färbung mehr.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Reso m-$C_6H_4(OH)_2$ entsteht ein complicirtes Azoderivat, gebildet durch Substitution Wasserstoff, in 3 Molekülen Resorcin, durch Stickstoff. Da auch Orcin $C_7H_8O_2$ die glei Reaktion zeigt, so scheint dies Verhalten für die m-Oxyphenole $C_nH_{2n-6}O_2$ cha teristisch zu sein. Bei der Einwirkung von wässriger salpetriger Säure auf Reso oder Orcin entstehen Nitrosoderivate.

1. Phenole $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

1. **Brenzkatechin** (o-Dioxybenzol). *Vorkommen.* Normal im Pferdeharn Brenzkatechinschwefelsäure; auch im Menschenharn (BAUMANN, *H.* 1, 244; *J.* 1875, 134). In den herbstlichen Blättern des wilden Weins (Ampelopsis hederacea M (GORUP, *B.* 4, 906); in verschiedenen Kinosorten (FLÜCKIGER, *B.* 5, 1). — *dung.* Beim Schmelzen von Jodphenol (aus Salicylsäure gewonnen) (LAUTEMANN 120, 315), von o-Jodphenol (KÖRNER, *Z.* 1868, 322), o-Phenolsulfonsäure (KEKULÉ 1867, 643) mit Kali. Beim Schmelzen von o-Bromphenol mit Kali entstehen Res und wenig Brenzkatechin; ebenso werden aus m-Bromphenol Brenzkatechin und Res erhalten (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364). Entsteht, neben Resorcin und Phloroglucin, Schmelzen von Phenol mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 419). Bei der trock Destillation von Moringerbsäure (WAGNER, *A.* 76, 351; 80, 316), Katechin (ZWENGER 37, 327), des wässrigen Heidelbeerextraktes (von Vaccinium Myrtillus) und überhaupt eisengrünenden Gerbstoffe, neben Hydrochinon (ULOTH, *A.* 111, 215). Protokatechus zerfällt bei der Destillation glatt in CO_2 und Brenzkatechin (STRECKER, *A.* 118, Bei der trocknen Destillation des Holzes, daher im rohen Holzessig (PETTENKOFER 1854, 651) zu 0,1—0,2% (BUCHNER, *A.* 96, 188). Beim Erhitzen von Filtrirpa Stärke oder Rohrzucker mit Wasser auf 200—280° (HOPPE, *B.* 4, 15); von Piper säure mit Wasser auf 210° (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 143). Beim Schmelzen von Gu harz (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 352), von Benzoëharz (HL., B., *A.* 134, 282) mit kali oder der in Aether löslichen bituminösen Bestandtheile der Braunkohle (SCHINNE MORAWSKI, *B.* 5, 185) mit Aetznatron. — *Darstellung.* Man leitet durch Guajakol bei 200—205° siedenden Antheil des rheinischen Buchenholzkreosotes), das auf 195—200° e ist, einen Strom Jodwasserstoffgas, fraktionnirt das Produkt und krystallisirt das Brenzkat aus Benzol um (BAEYER, *B.* 8, 153). — Man schmilzt o-Phenolsulfonsäure mit (24 Mol.) bei 330—360° (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 308). — Breite Blätter (aus Benzol); prismat

eln (aus Wasser). Schmelzp.: 104° (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 365). Siedep.: 240—245°. . Gew. = 1,344 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether SFELDT, *A.* 92, 103). Ziemlich leicht löslich in heißem Toluol, weniger in kaltem TIG, REMSEN). Reducirt leicht die Lösung edler Metalle und scheidet aus FEHLING'r Lösung, beim Erwärmen, Kupferoxydul ab. Alkalische Brenzkatechinlösungen nen sich rasch an der Luft (ZWENGER). Mit Bleizucker entsteht ein weißer Niederag (Unterschied von Hydrochinon, das durch Bleizucker nicht gefällt wird). Salpeterse erzeugt Oxalsäure. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische nzkatechinlösung entsteht Carboxytartronsäure $C_4H_4O_7$.

Reaktion auf Brenzkatechin. Eine wässrige Brenzkatechinlösung giebt mit nchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung schön violettwird (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 353). Am besten wendet man eine Lösung 4 Thln. Eisenchlorid in 100 Thln. Wasser an und setzt später Natriumdicarbonat zu (EBSTEIN, MÜLLER, *Fr.* 15, 465).

Quantitative Bestimmung. Man versetzt mit titrirtem Bromwasser und bemt das überschüssige Brom durch KJ und $Na_2S_2O_3$. Verfahren wie bei der Bemmung von Phenol (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 322).

$Pb.C_6H_4O_2$. Weißer Niederschlag, kaum löslich in Wasser, leicht in Essigsäure (ZWENGER).

Methyläther (Guajakol) $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Bei der trocknen tillation des Guajakharzes (SOBRERO, *A.* 48, 19; DEVILLE, PELLETIER, *A.* 52, 403; CKEL, *A.* 89, 349). Im Buchenholzkreosote (HLASIWETZ, *A.* 106, 362; GORUP, *A.* 151). Beim Glühen von vanillinsaurem Calcium mit Kalkhydrat (TIEMANN, *B.* 8, 1123). n Erhitzen gleicher Moleküle Brenzkatechin, Aetzkali und methylschwefelsaurem ium auf 170—180° (GORUP, *A.* 147, 248). — *Darstellung.* Rohes Guajakol (Siedep.: —205°) wird mit mäßig starkem Ammoniak wiederholt durchgeschüttelt und dann fraktionnirt. löst es hierauf in dem gleichen Volumen Aether und giebt einen kleinen Ueberschuss einer conc. alkoholischen Kalilösung hinzu. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen, aus hol umkrystallisirt und dann mit verd. Schwefelsäure zerlegt (HLASIWETZ, *A.* 106, 365). — sig. Siedep.: 200°. Spec. Gew. = 1,1171 bei 13° (HLASIWETZ). Riecht angenehm matisch (GORUP, *A.* 143, 152). Zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in methyl (H. MÜLLER, *J.* 1864, 525) und Brenzkatechin (GORUP, *A.* 143, 166). Auch Schmelzen mit Aetzkali entsteht Brenzkatechin (PROBST, *Z.* 1867, 280). Beim hen mit Zinkstaub entsteht Anisol $C_6H_5.OCH_3$ (MARASSE, *A.* 152, 64). PCl_5 erzeugt hloranisol $C_6H_4Cl.OCH_3$ (FISCHLI, *B.* 11, 1463). Liefert beim Behandeln mit säure und Kaliumchlorat keine gechlorten Chinone (MARASSE). Die alkoholische ng giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung (GORUP, *A.* 147, 248). Veret sich mit Alkalien; die Salze sind sehr unbeständig, namentlich an der Luft. — $H_7O_2.C_7H_8O_2 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Kalium in auf 90° erhitztes akol (GORUP, *A.* 143, 149). — Glänzende Prismen (aus absolutem Alkohol). Löst sich unter tzung in Wasser. Völlig löslich in Alkohol, etwas schwerer in kaltem Aether. — $K.C_7H_7O_2$ H_2O (GORUP). — $C_7H_7O_2.Pb(OH)$. Flockiger Niederschlag (SOBRERO; VÖLCKEL).

Dimethyläther (Veratrol) $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Glühen von trinsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3(CO_2H)$ mit Baryt (MERCK, *A.* 108, 60; KOELLE, *A.* 159, 243). Guajakolkalium und Jodmethyl (MARASSE, *A.* 152, 74). — Flüssig. Erstarrt bei 5° krystallinisch. Siedep.: 205—206° (MARASSE). Spec. Gew. = 1,086 bei 15° (MERCK).

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Protechudiäthyläthersäure mit Kalk (KOELLE, *A.* 159, 246). — Flüssig.

Methyläthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_2H_5$. *Darstellung.* Aus Gujakol, I und Aethyljodid (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2017). — Flüssig. Siedep.: 213°.

Methylpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_3H_7$. *Bildung.* Bei der trocknen tillation von Protokatechumethylpropyläthersäure (CAHOURS, *Bl.* 29, 270). — Flüssig. ep.: 240—245°.

Diacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Brenzkatechin und Chloracetyl CHBAUR, *A.* 107, 246). — Nadeln.

Methylacetester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Aus Guajokol und säureanhydrid (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2020). — Flüssig. Siedep.: 235—240°.

Carbonat $C_7H_4O_3 = C_6H_4.CO_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Brenzkatechin festem Kali und Chlorameisensäureester (BENDER, *B.* 13, 697). — Lange Nadeln absol. Alkohol). Schmelzp.: 118°. Zerfällt beim Kochen mit o-Toluidin in Brenzchin und Ditolylharnstoff.

Dibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Brenzkatechin und Chlorzoyl (NACHBAUR). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol).

Brenkatechinschwefelsäuren $OH.C_6H_4.(SO_4H)$ und $C_6H_4.(O.SO_3H)_2$. *Bildung.*

Beim Versetzen einer Lösung von Brenzkatechinkalium mit gepulvertem Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ entstehen die beiden Salze $C_6H_4(SO_4K)_2$ und $C_6H_5O(SO_4K)$, von denen nur das Letztere in absolutem Alkohol löslich ist (BAUMANN, *B.* 11, 1913). — $KC_6H_5SO_5$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Dibrombrenzkatechin $C_6H_4Br_2O_2$. **Dimethyläther** (Dibromveratrol) $C_8H_8Br_2O_2$ $= C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Veratrol (MERCK, *A.* 108, 61) oder auf Veratrinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 137). — Prismen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 83—84° (MATSMOTO); 92° (MERCK).

Der beim Bromiren einer alkoholischen Veratrollösung erhaltene Aether $C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$ krystallisirt in Prismen (aus Alkohol) und schmilzt bei 92—93°. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Ist vielleicht isomer mit der aus Veratrinsäure entstehenden Verbindung, die bei 83—84° schmilzt (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2016).

Tribrombrenzkatechin $C_6H_3Br_3O_2$. **Dimethyläther** (Tribromguajakol) $C_7H_5Br_3O_2$ $= CH_3O.C_6HBr_3.OH$. *Darstellung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Brom und Guajakol (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2017). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Tetrabrombrenzkatechin $C_6Br_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Protokatechusäure mit überschüssigem Brom auf 100°, im Rohr (STENHOUSE, *A.* 177, 187). Beim Zusammenreiben von Brenzkatechin mit Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 251). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 187° (S.). Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung.

Erythrobrenzkatechin $C_{18}H_2Br_{10}O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrabrombrenzkatechin mit Brom und Wasser auf 80° (STENHOUSE, *A.* 177, 197). — Dunkelrothe Blättchen. Sehr löslich in CS_2, CCl_4, Aether und Benzol. Schmilzt bei 139° unter Zersetzung.

Nitrobrenzkatechin $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$. *Darstellung.* Man löst je 4 g Brenzkatechin und 20 g KNO_2 in 150 ccm Wasser und fügt überschüssige, verdünnte Schwefelsäure hinzu. Dann schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Benzol um (BENEDIKT, *B.* 11, 362). — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, schwer in Benzol. Löst sich in Kalilauge mit Purpurfarbe (empfindliche Reaktion). — $Ba.C_6H_3NO_4 + 3H_2O$. Dunkelrothe Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Dimethyläther (Nitroveratrol) $C_8H_9NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Veratrol mit rauchender Salpetersäure (MERCK, *A.* 108, 60). Entsteht, neben Nitroprotokatechudimethylläthersäure, beim Erwärmen von Protokatechudimethyläthersäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 938; 11, 131). — Gelbe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 95—96° (T., M.). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Methylenäther $C_7H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)O_2.CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitropiperonylsäure, bei kurzem Kochen von Piperonylsäure mit conc. Salpetersäure (HESSE, JOBST, *A.* 199, 73). — Blassgelbe, sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 148°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Unlöslich in $KHCO_3$ (Trennung von Nitropiperonylsäure).

Dinitrobrenzkatechin $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. **Dimethyläther** (Dinitroveratrol) $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Bei längerer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Veratrol (MERCK, *A.* 108, 60). — Lange gelbe Nadeln. Schmelzp.: über 100°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist.

Methylenäther $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2O_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Piperonylsäure in, durch Schnee gekühlte, rauchende Salpetersäure (HESSE, JOBST, *A.* 199, 75). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 101°. Löst sich gut in heifsem Wasser, wenig in kaltem, mäfsig in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Unlöslich in $KHCO_3$ (Trennung von Nitropiperonylsäure).

Trinitrobrenzkatechin $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. **Dimethyläther** (Trinitroveratrol) $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitroveratrol mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 940). Ebenso aus Veratrinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 131). — Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entstehen rothe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Krystalle.

Amidobrenzkatechin $C_6H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Nitrobrenzkatechin mit Zinn und Salzsäure (BENEDIKT, *B.* 11, 363). — Das freie Amidobrenz-

n färbt sich an der Luft sofort dunkelviolett. — $C_6H_7NO_2.HCl$. Lange, dunkelgefärbte

ethylenäther $C_7H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3(O_2.CH_2)$. *Bildung.* Aus Nitrobrenzkatechinenäther oder aus Nitropiperonylsäure mit Zinn und Salzsäure (HESSE, *A.* 199, – Bräunliches Oel von stark basischer Reaktion. Leicht löslich in $CHCl_3$ und l. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Blättchen oder platte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Al- Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung. — Das ıdoppelsalz ist leicht veränderlich.

ımidobrenzkatechinmethylenäther $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2.O_2.CH_2$ (?). *Bildung.* initrobrenzkatechinmethylenäther mit Zinn und Salzsäure (HESSE, *A.* 199, 343). — ie Base ist krystallinisch wenig beständig. Das salzsaure Salz krystallisirt in n; seine wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün. Die Lösung lzes in conc. H_2SO_4 färbt sich, auf Zusatz von etwas Wasser, blau.

Brenzkatechinsulfonsäure $C_6H_6SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.SO_3H(OH:OH:SO_3H = 1:2:4)$. *ng.* Beim Schmelzen von α-Phenoldisulfonsäure mit Aetzkali (BARTH, SCHMIDT, *B.* 12, — Krystallinisch, zerfliefslich. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. ure und ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine äufserst intensive, tiefgrüne Färbung, f Zusatz von Soda, durch Blau und Violett in Roth übergeht. Wird durch Bleiaber nicht durch Bleizucker gefällt. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natron en Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ und Brenzkatechin. — $Na.C_6H_5SO_5 + H_2O$. Prismen. $_6H_5SO_5$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol von 70%₀ (Unterschied ennung von K_2SO_4), schwer in absolutem Alkohol. — $Ba(C_6H_5SO_5)_2$ Nadeln; sehr leicht in Wasser.

-Dioxybenzol (Resorcin). *Bildung.* Beim Schmelzen von m-Jodphenol (KÖR- 1868, 322), von p- oder m-Benzoldisulfonsäure (GARRICK, *Z.* 1869, 551; BARTH, FER, *B.* 8, 1483) mit Kali. Aus m-Amidophenol und salpetriger Säure (BANTLIN, 2101). Infolge molekularer Umlagerung entsteht Resorcin auch beim Schmelzen Chlorbenzolsulfonsäure (OPPENHEIM, VOGT, *A. Spl.* 6, 376), von Phenolsulfonsäure LÉ, *Z.* 1867, 301), von p-, o- (und m-) Bromphenol (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1177; mit Kali. p-Bromphenol liefert hierbei nur Resorcin, m- und o-Bromphenol liefern n noch Brenzkatechin. Resorcin entsteht ferner: beim Schmelzen von Phenol mit (neben Brenzkatechin und Phloroglucin) (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 420), von umharz, Ammoniakgummiharz (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 354), Asa foetida B., *A.* 138, 63), Acaroïdharz, Sagapenum (HL., B., *A.* 139, 78) mit Aetzkali; bei cknen Destillation von Brasilienholzextrakt (KOPP, *B.* 6, 447); beim Schmelzen von holzextrakt mit Natron (SCHREDER, *B.* 5, 572). — *Darstellung.* Man schmilzt oldisulfonsäure mit Aetzkali oder mit Natron. Mit Kali erfolgt die Umwandlung rascher niederer Temperatur (235—270°). (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 319).

arstellung im Grofsen: BINDSCHEDLER, BUSCH, *J.* 1878, 1137.

ıdeln (aus Benzol). Krystallisirt aus Wasser, Alkohol oder Aether in Tafeln oder kurzen, Säulen des rhombischen Systems (GROTH, *J.* 1870, 2). Schmelzp.: 110° (FITTIG, , *B.* 7, 1178), 119° (CALDERON, *Bl.* 29, 234). Siedep.: 276,5° (CALDERON). Spec. Gew. = bei 0°, = 1,2717 bei 15°, = 1,1923 bei 118°, = 1,1435 bei 178° (C.). Neutraliwärme des Resorcins durch Basen: CALDERON, *J.* 1877, 103. 100 Thle. Wasser lösen 86,4 Thle., von 12,5° 147,3 Thle., von 30°, 228,6 Thle. Resorcin (CALDERON, , 234). Spec. Gew. der wässrigen Resorcinlösung: CALDERON, *J.* 1877, 46. — in löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether; es ist unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. ckt intensiv süfs. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und NG'sche Lösung. Beim Schmelzen von Resorcin mit Natron entsteht Phlon und daneben etwas Brenzkatechin und Diresorcin $C_{12}H_6(OH)_4$ (BARTH, SCHREDER, 504). — Giebt beim Behandeln mit Aetzkali und Chlorameisensäureester Monoäthylresorcinäther (CUSTER, *B.* 13, 697). Beim Erhitzen von (1 Mol.) Weinsäure Mol.) Resorcin und (1%₀) Vitriolöl auf 165° entsteht Resorcintartreïn, ein olivengrün schimmerndes Pulver, das sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe löst; sung zeigt eine äufserst starke Fluorescenz, wie Resorcinphtaleïn. In Alkohol löst r Körper leicht, schwierig in heifsem Wasser (FRAUDE, *B.* 14, 2558). Ein ganz er Körper — Resorcincitreïn — entsteht aus Resorcin, Citronensäure und H_2SO_4 DE) — s. Resorcin und Citronensäure S. 1330. Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 250° yanursäuredioxyphenylenäther (S. 1320) gebildet. Durch Behandeln von Resorcin Resorcinäthern) mit Säuren (oder Säurechloriden) und wasserentziehenden Mitteln , H_2SO_4) entstehen Oxyketone, resp. Säureanhydride. $CH_3.CO_2H + C_6H_4(OH)_2 =$ $O.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$. — $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_4(OH)_2 = O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$.

Mit Essigsäure und $ZnCl_2$ entsteht bei 145° Resacetophenon $C_2H_3O.C_6H_3(OH)_2$; man stärker so wird Resaceteïn, neben wenig Acetfluoresceïn, gebildet. Beim E mit Chlorcalcium-Anilin auf 260—280° geht Resorcin glatt in m-Phenylamid $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$ über (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2345). Resorcin und Ch s. S. 1330.

Reaktionen. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette, ins Schwärzli hende Färbung (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 354). — Man erhitzt Resorcin mi schüssigem Phtalsäureanhydrid einige Minuten lang bis nahe zum Kochen des Anl Es entsteht eine gelbrothe Schmelze, welche in verdünnter Natronlauge gelöst ein Fluorescenz zeigt (Bildung von Eosin). (Höchst empfindliche Probe auf Resorcin. I *A.* 183, 8). — Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine wässrige Resorcinlösung sich sehr bald nadelförmiges Tribromresorcin breiartig ab (HLASIWETZ, BARTH; MAGER). — Man versetzt eine ätherische Resorcinlösung mit einigen Tropfen sal Säure (bereitet durch Sättigen von Salpetersäure [spec. Gew. = 1,25] mit den I aus Stärke und Salpetersäure), lässt 24 Stunden stehen und übergiefst dann di schiedenen braunrothen Krystalle von Diazoresorcin mit Ammoniak. Die Krysta sich mit blauvioletter Farbe (WESELSKY, *A.* 162, 276).

Verbindungen des Resorcins mit Basen. Resorcin wird durch Bleizuck gefällt (Unterschied von Brenzkatechin). — $C_6H_6O_2.NH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten v nem Ammoniakgas in eine Lösung von Resorcin in absolutem Aether (MALIN, *A.* 138 Krystalle. Zerfliefst an der Luft und färbt sich grün, dann indigoblau. Bleibt eine i schüssigem Ammoniak und Soda versetzte Rosorcinlösung einige Tage an der Luft s entsteht ein orceïnartiger Körper, der aus der Lösung durch Säuren in rothbraunen glänzenden Flocken gefällt wird.

Methyläther $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Aus Resorcin, (1 Mo kali und (1 Mol.) methylschwefelsaurem Kalium bei 160° (HABERMANN, *B.* Wird leichter dargestellt aus Resorcin, Holzgeist (1 Mol.) Natrium und CH_3J (1 PARRISIUS, *B.* 13, 2362). — Flüssig. Siedep.: 243—244°. Nicht flüchtig mit dämpfen. Schwerer als Wasser. Nicht unerheblich löslich in kaltem Wasser, Verhältniss in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Ei schwach violett gefärbt. Wird bei —17,5° zähflüssig. Löslich in 10procentiger lauge (Trennung vom Dimethyläther). Beim Versetzen einer ätherischen Lö Monomethyläthers mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure entstehen 2 Farb 2 isomere Nitroresorcinmonomethyläther.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *Bildung.* Wie der Monom (HABERMANN). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —17,5°. Siedep.: 214—215° (H.); 2 spec. Gew. = 1,075 bei 0° (OECHSNER, *Bl.* 34, 150). Verflüchtigt sich mit Wasse Schwerer als Wasser und darin sehr wenig löslich. Wird durch Eisenchlo gefärbt. Giebt, in ätherischer Lösung, mit salpetriger Salpetersäure behandelt, zwei Nitroresorcinmonomethyläther wie Resorcinmonomethyläther.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 235—236° (BARTH, *B.* vrgl. Jahresb. 1872, 546). Verhält sich gegen salpetrige Salpetersäure wie der I äther; mit Amylnitrit und HCl oder mit salpetriger Schwefelsäure entsteht resorcinmonoäthyläther.

Dipropyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(OC_3H_7)_2$. Siedep.: 251° (KARIOF, *B.* 13,

Diacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Resorcin und C (MALIN, *A.* 138, 78). — Flüssig. Siedep.: 273° bei 708 mm (NENCKI, SIEBER, 23, 149).

Resorcindiacetsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4.(O.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei von (1 Mol.) Resorcin mit (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Na (GABRIEL, *B.* 12, 1604). — Schwachgelbe, kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 19 Giebt mit Brom ein Dibromderivat. — $Ag_2.C_{10}H_8O_6$.

Carbonat $C_7H_4O_3 = C_6H_4.CO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Res $COCl_2$; entsteht auch beim Erhitzen eines Gemenges von Resorcin, krystallisirte säure und Chlorzink auf 200° (BIRNBAUM, LURIE, *B.* 14, 1753). — Roth, amo löslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen n Kali in CO_2 und Resorcin.

Cyanursäuredioxyphenylenäther $C_{30}H_{20}N_6O_8 + 6H_2O = \frac{(CN)_3.(O.C_6}{(CN)_3.(O.C_6}$

Bildung. Man erhitzt 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. Harnstoff, im Kohlensä auf 250° (BIRNBAUM, LURIE, *B.* 13, 1619). — Olivenbraunes, amorphes Pulver. unter Zersetzung oberhalb 360°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; se löslich in heifsem Eisessig. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säure

ndibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. Schuppen (aus Alkohol) (MALIN, *A.*
Schmelzp.: 117° (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 11, 2270).
näther $C_{12}H_{10}O_3 = O.(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Resorcin mit
ure im Rohr (BARTH, *A.* 164, 122); beim Behandeln von Resorcin mit
Schwefelsäure (KOPP, *B.* 6, 447; ANNAHEIM, *B.* 10, 976) oder mit Kohlen-
atrium (BÖTTINGER, *B.* 9, 182; BARTH, *B.* 9, 308). — *Darstellung.* Man
Stunden lang je 20 g Resorcin mit 25 g rauchender Salzsäure, im Rohr, auf
usgeschiedene Harz wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert und in
96 %) gelöst. Durch alkoholische Bleizuckerlösung wird nun der Resorcinäther
nd ein anderer Körper $C_{24}H_{18}O_5$ gelöst bleibt. Die Bleiverbindung des Resorcin-
man durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Salzsäure oder durch Uebergießen
ınd Einleiten von Schwefelwasserstoff (BARTH, WEIDEL, *B.* 10, 1464). — Braun-
phes Pulver, das beim Drücken einen grünen Metallglanz annimmt. Fast
Wasser, sehr schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht
lkohol und in Eisessig. Unzersetzt löslich in conc. Schwefelsäure. Löslich
ge mit tief dunkelrother Farbe. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in
rgeführt. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure wird Isophtalsäure $C_8H_6O_4$

t $C_{16}H_{14}O_5 = C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_3$. *Bildung.* Aus Resorcinäther und Chlor-
° (BARTH, WEIDEL). — Dunkelbraunroth. Löslich in Alkalien mit rothvioletter
ı Kochen der alkalischen Lösung tritt Rückbildung von Resorcinäther ein.
omresorcinäther $C_{12}H_4Br_4O_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren
Resorcinäther mit Brom (BARTH, WEIDEL). — Rothbraunes Pulver, löslich
nd Alkalien.
lung $C_{24}H_{18}O_5 = 4C_6H_6O_2 - 3H_2O$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe
· (BARTH, WEIDEL, *B.* 10, 1469). — Ziegelrothes, amorphes Pulver. Etwas
ısser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich in Alkalien mit
Farbe. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin. Wird von Salpeter-
phtalsäure oxydirt
t $C_{28}H_{22}O_7 = C_{24}H_{16}(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Aus $C_{24}H_{18}O_5$ und Chloracetyl
W.). — Zimmtbraunes Pulver. Kaum löslich in Alkalien, sehr leicht in
w.

omderivat $C_{24}H_{12}Br_6O_5$. Hellrothes Pulver, schwer löslich in Alkalien,
ohol und Eisessig (B., W.).
ıngen von Resorcin mit Furfurol und Bittermandelöl: BAEYER,

sorcin $C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(HO)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.)
id $SO_2.Cl_2$ in eine Lösung von (1 Mol.) Resorcin in der 3—4fachen Menge
thers (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 322). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.:
: 255—256°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2. Giebt mit
eine blauviolette Färbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, beim

yläther $C_8H_9ClO_2 = C_6H_3Cl(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor-
eisessigsaure Lösung von Resorcindimethyläther (HÖNIG, *B.* 11, 1039). —
n (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in kaltem Eisessig, schwer
ltem Alkohol, leicht in Aether und in siedendem Alkohol.
oat $C_{20}H_{13}ClO_4 = C_6H_3Cl(C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Chlorresorcin und Chlor-
150° (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 326). — Mikroskopische Krystalle (aus
hmelzp.: 98°.
resorcin $C_6H_2Cl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Resorcin
$SO_2.Cl_2$ (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 328). Man reinigt das Produkt durch
— Lange, rhombische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 77°. Siedep.: 249°.
löslich in Wasser, Alkohol, CS_2. Zerfließt im Aetherdampf. Färbt sich
orid blauviolett. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 160° nicht an-

yläther $C_8H_8Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Wie der Monochlor-
yläther (HÖNIG). — Gelbliches Oel. Färbt sich oberhalb 90° dunkler und
völlig bei 140°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig.
at $C_{20}H_{12}Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(C_7H_5O_2)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol).
27°. Schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol (REINHARD).
rresorcin $C_6HCl_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Resorcin mit
m Sulfurylchlorid auf 100°; beim Einleiten von Chlor in eine wässrige
ıg (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 336). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 83°. Leicht

löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Subl unter bedeutender Zersetzung. Wird von Chlor oder Brom nicht angegriffen. Giebt der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz gelbe Kryst $C_6H_2Cl_2O_3$ (?), die bei 60° schmelzen (STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1307).

Dibenzoat $C_{20}H_{11}Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_7H_5O_2)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Alk Schmelzp.: 133°.

Isotrichlorresorcin (?) $C_6H_3Cl_3O_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Pentac resorcin mit einer conc. Kaliumdisulfitlösung (CLAASSEN, *B.* 11, 1441). — Ni Schmelzp.: 69°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

Ist vielleicht identisch mit obigem Trichlorresorcin.

Tetrachlorresorcindipropyläther $C_{12}H_{14}Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OC_3H_7)_2$. *Bildung.* Einleiten von Chlor in eine Lösung von Resorcindipropyläther in Eisessig (KARIO 13, 1678). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Zersetzt sich bei

Pentachlorresorcin $C_6HCl_5O_2 = Cl_2.C_6HCl_2\langle{}^{O.O}_{O.O}\rangle C_6HCl_2.Cl_2$ (?). *Darstel*

In 40 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) trägt man abwechselnd, und unter Abkühlu Thle. $KClO_3$ und eine Lösung von 2 Thln. Resorcin in 8 Thln. Salzsäure ein. Nach 1 stündigem Stehen löst man die abgeschiedenen Krystalle in CS_2 (STENHOUSE, *A.* 163, 18 Platten oder flache Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 92,5°. Kann ohne Zersetzun zum Sieden erhitzt werden (CLAASSEN, *B.* 11, 1441). Leicht löslich in CS_2, Li Benzol und noch leichter in Alkohol oder Aether. Hält sich nur unter CS_2 unverä An der Luft verwittern die Krystalle und gehen in eine bei 65° schmelzende Modifi über (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 265). Letztere entsteht sofort beim Löse Pentachlorresorcin in heifsem Wasser und scheidet sich, beim Erkalten, undeutlich tallinisch aus. Pentachlorresorcin scheidet aus KJ sofort Jod ab und giebt mit A einen Niederschlag von Chlorsilber. Eine conc. Kaliumdisulfitlösung wirkt, starkem Erwärmen, ein und erzeugt Isotrichlorresorcin. Aldehyd und Ameise sind ohne Einwirkung (Unterschied von Pentabromresorcin).

Bei anhaltendem Erhitzen von Resorcin mit Chlorjod, im Rohr, bei hoher Temp entsteht schliefslich Perchlorbenzol C_6Cl_6 (RUOFF).

Bromresorcindipropyläther $C_{12}H_{17}BrO_2 = C_6H_3Br(OC_3H_7)_2$. *Darstellung.* Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindipropyläther (KARIOF, 1679). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Sublimirbar. Leicht lös Alkohol und Eisessig.

Dibromresorcin $C_6H_4Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$. 1. *α*-Dibromresorcin. *Bi* Entsteht, neben Dibrommonoresorcinphtaleïn $C_{14}H_8Br_2O_5$, beim Erhitzen von Eosin mit (20 Thln.) 50 procentiger Natronlauge auf 140°. Aus der alkalischen Lösun durch verd. Salzsäure das Phtaleïn gefällt und aus dem Filtrat durch Aether das D resorcin ausgezogen. $C_{20}H_8Br_4O_5$ (Eosin) + $2H_2O = C_{14}H_8Br_2O_5 + C_6H_4Br_2O_2$ (BAEY 183, 57; HOFMANN, *B.* 8, 64). — Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 9 Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Benzol. Leicht löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid vorübergehend eine v bald schmutzig werdende Färbung.

Dimethyläther $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintrag wenig überschüssigem Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindimeth (HÖNIG, *B.* 11, 1041). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 137—138° (H.), 14 MANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2365). Etwas schwer löslich in Eisessig und Alkohol in Aether.

2. *β*-Dibromresorcin. *Bildung.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Dibr m-Dioxybenzoësäure mit 30 Thln. Wasser (ZEHENTER, *M.* 2, 478). Man neu die Lösung mit Ammoniumcarbonat und schüttelt sie dann mit Aether aus. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 83—85°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasse wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die ba schwindet, und dann einen rothbraunen Niederschlag. Wird durch Bleizucker ge

Dibromresorcindiacetsäure $C_{10}H_8Br_2O_6 = C_6H_2Br_2(O.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung* Einleiten von Bromdampf in eine wässrige Lösung von Resorcindiacetsäure (GA *B.* 12, 1640). — Nadeln; schmilzt bei 249—250° unter Bräunung.

Tribromresorcin $C_6HBr_3(OH)_2 + xH_2O$. *Bildung.* Aus Resorcin und wasser (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 357). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 104° (*B.* 11, 1578). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Methyläther $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3O.C_6HBr_3(OH)$. *Darstellung.* Durch Bromi Resorcinmethyläther in essigsaurer Lösung (BENEDIKT, *M.* 1, 368). — Schmelzp.: 9

NN, PARRISIUS, *B.* 13, 2364). Löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und

$C_8H_5Br_3O_3 = C_6HBr_3(OH)(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von etat mit Bromwasser (CLAASSEN, *B.* 11, 1441). — Kleine Krystalle (aus CS_2). 114°. Löslich in heifsem Wasser. Giebt beim Kochen mit alkoholischem ıresorcin. Wird durch Essigsäureanhydrid in das Diacetat übergeführt.

.t $C_{10}H_7Br_3O_4 = C_6HBr_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Pentabrom-Br_5O_2 mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN *B.* 11, 1439). — Nadeln. Schmelzp.: g löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

romresorcin $C_6Br_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Pentabromresor-:. Schwefelsäure (CLAASSEN, *B.* 11, 1440). — Kleine Nadeln (aus wässrigem Schmelzp.: 163° (C.); 167° (BENEDIKT, *M.* 1, 366). Leicht löslich in heifsem ther und Chloroform, schwer in Wasser.

ıt $C_{10}H_6Br_4O_4 = C_6Br_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Tetrabrom-Essigsäureanhydrid (CLAASSEN). — Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in heifsem . Aether, unlöslich in Wasser.

.at $C_7Br_4O_3 = C_6Br_4.CO_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Resorcincarbonat mit Brom (BIRNBAUM, LURIE, *B.* 14, 1753). — Hellrothe Flocken. h in Aether; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen gummiartigen

romresorcin $C_6HBr_5O_2 = Br_2.C_6HBr_3\langle{}^{O.O}_{O.O}\rangle C_6HBr_3.Br_2$ oder $C_6HBr_3(OBr)_2$. Beim Eintragen einer conc. wässrigen Resorcinlösung in, mit Wasser überschüssiges Brom (STENHOUSE, *A.* 163, 184). — Grofse tetragonale Krystalle RAMMELSBERG, *A.* 169, 256). Schmelzp.: 113,5°. Fast unlöslich in Wasser, ı in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung scheidet aus KJ Jod ab mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Jodsilber. Zerfällt bei 160° glatt in Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2$ (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 256); bei 130° $(C_6HBr_2O_2)_2$ Wird von Jodwasserstoffsäure in Tribromresorcin übergeführt o durch H_2S, $SnCl_2$ und beim Erwärmen mit absolutem Alkohol (BENEDIKT, Dieselbe Reduktion erfolgt durch Aldehyd in der Kälte oder beim Kochen nsäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird Tribromresorcindiacetat Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht Tetrabromresorcin. Beim verdünnter Kalilauge tritt Zersetzung und Bildung von Bromoform ein. Beim Zinn und Salzsäure wird Tribromresorcin und dann Resorcin gebildet. Beim nit Anilin erhält man Tribromanilin und Tribromresorcin. $3C_6HBr_5O_2$ + $= 2C_6H_2Br_3.NH_2 + 3C_6H_3Br_3O_2$. Beim Zusammenschmelzen mit Phenol entromphenol und Tribromresorcin (BENEDIKT, *B.* 11, 2168).

mresochinon $C_6HBr_3O_2 = \begin{matrix}C_6HBr_2(OBr).O\\ C_6HBr_2(OBr).O\end{matrix} = C_6HBr_3\langle{}^{.O.O}_{.O.O}\rangle C_6HBr_3$. *Bil-*n Erhitzen von Pentabromresorcin auf 160° oder beim Versetzen seiner alkoösung mit Silbernitrat (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 261). — Orangegelbe, eln. Zersetzt sich bei 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur Brom. Verliert bei 220—230° Brom unter Hinterlassung eines amorphen, in

t löslichen Körpers $C_{12}H_2Br_4O_4 = \begin{matrix}C_6HBr_2\langle{}^{O}_{O}\\ |\quad\quad \rangle{}^{O}_{O}\\ C_6HBr_2\langle\end{matrix}$ (?) (BENEDIKT, *M.* 1. 350). Lässt

n Tribromresorcin überführen. Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetra-sorcin $C_{12}H_2Br_4(OH)_4$ reducirt (BENEDIKT, *B.* 11, 2170).

bromresorcin $C_6Br_6O_2 = C_6Br_4(OBr)_2$. *Darstellung.* Aus Tetrabromresorcin wie bei Hexabromphenol (S. 1012) (BENEDIKT, *M.* 1, 366). — Monokline Schmelzp.: 136°; spec. Gew. = 3,188 bei 16,5°. Zersetzt sich beim Kochen l. Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromresorcin reducirt.

libromresorcin $C_6H_3ClBr_2O_2 = C_6HCl_2Br(OH)_2$. *Bildung.* Aus Monochlor-d Bromwasser bei 80° (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 325). — Feine Nadeln (aus Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in er Aether. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Wasser.

rbromresorcin $C_6H_3Cl_2BrO_3 = C_6HCl_2Br(OH)_2$. *Bildung.* Aus Dichlor-d Bromwasser (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 330). — Feine Nadeln (aus Wasser). 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser.

Trichlordibromresorcin $C_6HCl_3Br_2O_2$ (STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1308.)

Monojodresorcin $C_6H_3J(OH)_2$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von Resorcin und 24 Thln. Jod in 60 Thln. Aether, nach und nach, mit 110 Thln. Bleioxy HOUSE, *A.* 171, 311). — Rhomboëdrische Prismen. Schmelzp.: 67°.

Trijodresorcin $C_6HJ_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen R lösung mit Chlorjod (MICHAEL, NORTON, *B.* 9, 1752). Beim Eintragen einer w Lösung von 2 Thln. Resorcin in eine Lösung von 3 Thln. Kaliumjodat in Wa man vorher eine Lösung von 12 Thln. Jod in Jodkalium zugesetzt hat (CLAAS 11, 1442). Das gefällte Trijodresorcin wird aus CS_2 umkrystallisirt. — Nadeln. Sc 145° (M., N.), 154° (C.). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, CS_2. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Tinitroresorcin (M., N.).

Diacetat $C_{10}H_7J_3O_4 = C_6HJ_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Trijod mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN). — Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich kohol und Aether.

a-Nitrosoresorcin $C_6H_3(NO)(OH)_2$. **Aethyläther** $C_8H_9NO_4 = (OC_2H_5)C_6H_3(N$ $(OH:OC_2H_5:NO = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Sä Resorcindiäthyläther (ARONHEIM, *B.* 12, 31). — *Darstellung.* Eine Lösung vo Resorcindiäthyläther und 1 Thl. Isoamylnitrit in 5 Thln. Alkohol wird mit 10 Thln. einer Mischung gleicher Volume Alkohol und Salzsäure vermischt und nach einigen Stunden der schlag abfiltrirt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 896). — Hellgelbe Flocken. Sehr be Zersetzt sich oberhalb 150°, ohne vorher zu schmelzen. Löst sich nur in Alkalien von conc. Salpetersäure in Dinitroresorcinmonoäthyläther übergeführt.

Dinitrosoresorcin $C_6H_4N_2O_4 + 2H_2O = C_6H_2(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$. *Bildu* eine fast auf 0° abgekühlten Lösung von (1 Mol.) Resorcin in der 50fachen Menge giebt man (2 Mol.) Essigsäure und dann (2 Mol.) gelöstes Kaliumnitrit hinzu $\frac{1}{4}$ Stunde giefst man die Masse in (2 Mol.) verdünnter Schwefelsäure, filtri 1 Stunde ab und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol (von 50%) um (Fi 631). — Gelblich graue oder gelblichbraune Blättchen. Verpufft bei 115°. Schwe in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Wird schon dünnter, kalter Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. Mit Zinn und S entsteht Diamidoresorcin. Ziemlich starke Säure. — $NH_4.C_6H_3N_2O_4$. — $Na.C_6$ *Darstellung.* Man löst Dinitrosoresorcin in Natronlauge und leitet in die Lösung lä CO_2 ein. — Schwer lösliches, dunkelgrünes Krystallpulver. — Auch das saure Kali krystallisirt, alle anderen Salze sind amorph.

Nitroresorcin $C_6H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht in 2 Modifi als Nebenprodukt bei der Bereitung von Diazoresorcin durch Behandeln einer äth Resorcinlösung mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure. — *Darstellung.* rischen Filtrate von der Darstellung des Diazoresorcins werden mit Kalilauge geschüt Kalilösung mit H_2SO_4 angesäuert und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. dunstet den Aether und destillirt den Rückstand mit Wasserdampf, wobei nur flüchtig resorcin überdestillirt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 887).

1. Flüchtiges (v-)Nitroresorcin $(OH:NO_2:OH = 1:2:3)$. Orangerothe (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 85°. Destillirbar. Riecht intensiv nach phenol (WESELSKY, BENEDIKT).

2. Nicht flüchtiges (a-)Nitroresorcin $(OH:OH:NO_2 = 1:3:4)$. Citron haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 115°. — $C_6H_3(NO_2)O_2.Ba + 5H_2O$. Orangerothe, (?) Krystalle. — $[C_6H_3(NO_2)(OH)O]_2Ba + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von CO_2 in ei wässrige Lösung des neutralen Salzes. — Dunkelgoldgelbe, kleine Nadeln. — $[C_6H_4(N$ $+ 2C_6H_3(NO_2)(OH)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln.

Flüchtiger Methyläther $C_7H_7NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).OCH_3(OCH_3:OH$ 1:3:4). *Bildung.* Entsteht, neben dem nicht flüchtigen Monomethyläther un Farbstoffe, beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Resorcinmono- oder d äther mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure (WESELSKY, BENEDIKT). Die ät Lösung wird mit Kalilauge geschüttelt, die Kalilösung mit H_2SO_4 übersättigt und di saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und den Rückstand mit Wasser. Hierbei geht nur der flüchtige Aether über. — Schmel

Nicht flüchtiger Methyläther $(OH:OCH_3:NO_2 = 1:3:4)$. Schmelzp (W., B.).

Flüchtiger Aethyläther $C_8H_9NO_4 = OC_2H_5.C_6H_3(NO_2).OH(OC_2H_5:OH$ 1:3:4). *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Resorcinmo diäthyläther mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure; aus a-Nitroresorcin und $C_2H_5.SO_4$ bei 140° (W., B.). — Schwefelgelbe, intensiv riechende Nadeln. Sc 79°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure.

; **flüchtiger Aethyläther** ($OH : OC_2H_5 : NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Entder analoge Monomethyläther und auch beim Einleiten von salpetriger Säure ther übergossenen, Nitrosoresorcinmonoäthyläther (W., B.). — Nadeln oder s Benzol). Schmelzp.: 131°.

roresorcin $C_6H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. *Darstellung.* Man leitet salpetrige estellt aus As_2O_3 und Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,40) in ein Gemisch von 1 Thl. orcin und 10 Thln. Aether ein, wäscht die Lösung mit Wasser, destillirt den meisten ınd lässt den Rest an der Luft verdunsten. Der Rückstand wird aus verd. Alkohol irt (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 323). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 142°. sublimirbar. Wird beim Erwärmen selbst mit sehr verdünnter Salpetersäure resorcin übergeführt. — $Ba.C_6H_2N_2O_6$. Kleine, gelbe Nadeln, fast unlöslich in ser.

nitroresorcin $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, Tetranitrodiresorcin, beim Erwärmen von Dinitrodiazoresorcin mit wässriger wird aber ausschliefslich gebildet beim Erwärmen dieses Körpers mit alko- Kalilauge (BENEDIKT, HÜBL). — Grofse, hellbraune, glänzende Blättchen. 210°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in ıd Aether. Wird von kochender Salpetersäure nicht verändert.

hyläther $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer en Lösung von Resorcindimethyläther mit conc. Salpetersäure und Ausschütteln g mit Aether (HÖNIG, *B.* 11, 1041). — Schwach rothbraune Kryställchen. 67°.

läther $C_8H_8N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Auflösen von rcinmonoäthyläther in conc. Salpetersäure (ARONHEIM, *B.* 12, 32). — Lange ıs Wasser). Schmelzp.: 75°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter und v gelber Farbe in heifsem.

roresorcin (Styphninsäure) $C_6H_3N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OH)_2(OH:NO_2:OH : = 1:2:3:4:6)$. *Bildung.* Bei längerer Einwirkung von rauchender Salpetersäure phenol (BANTLIN, *B.* 11, 2101). Beim Behandeln von Resorcin mit Salpeterre (STENHOUSE, *J.* 1871, 477). Bei längerem Kochen von Fernambukholz- HEVREUL, *Gilbert's Annalen* 44, 148), Euxanthon (ERDMANN, *A.* 60, 245), gummi, Asa foetida, Galbanum, Sagapenum, wässrigem Sandel — oder Gelbholz- ILL, BÖTTGER, *A.* 58, 269), Peucedanin (BOTHE, *A.* 72, 311), Ostruthin (GORUP,) mit Salpetersäure. Beim Behandeln von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterre (GRIESS, *B.* 7, 1224). — *Darstellung.* Aus Resorcin. Man erwärmt t überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade und fügt zur erkalteten Lösung ifsig verdünnte, dann concentrirte und endlich rauchende Salpetersäure im Ueberschusse zu TER, *B.* 12, 681). — Man löst 1 Thl. Resorcin in 5—6 Thln. conc. H_2SO_4 bei 40°, 0—12° ab und setzt allmählich 4 Thle. Salpetersäure hinzu, anfangs Säure mit r, dann reine und zuletzt rauchende Salpetersäure. Nach 24 Stunden wird die $_{/2}$—2 Vol. Wasser gegossen (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2037). — Man erwärmt Dinimit verd. Salpetersäure (1 Thl. Säure, 10 Thle. Wasser) (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, us Sappanholzextrakt. Man trägt in 20 Vol. Salpetersäure (in einer Retorte vom spec. Gew. = 1,36, allmählich 120 Vol. des conc. wässrigen Extraktes ein, 4 Stunden lang und verdampft die Lösung zum Syrup. Den Syrup giefst man nach in 4 Vol. heifse Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), wäscht den Rest des Syrups l. Salpetersäure nach, digerirt 4—5 Stunden lang und destillirt dann 3 Vol. Säure etorteninhalt versetzt man mit 8 Vol. Wasser und filtrirt die gefällte Styphninsäure rd in 16 Thln. kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Pottasche übersättigt und iedene Kaliumsalz, nach dem Umkrystallisiren, durch Salpetersäure zerlegt (STEN- 141, 224). Fernambukholzextrakt giebt über 18% Styphninsäure (BÖTT- , *A.* 58, 298). — Grofse, schwefelgelbe, hexagonale Krystalle (aus wässrigem DITSCHEINER, *A.* 158, 246). Schmelzp.: 175,5° (STENHOUSE, *J.* 1871, 477). in 156 Thln. Wasser von 14° und wird daraus schon durch kleine Mengen en Säure gefällt (STENHOUSE). Löslich in 88 Thln. Wasser von 62°, leicht Alkohol und Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen. Starke, zweibasische Salze verpuffen beim Erhitzen stärker als Pikrate. Liefert beim Erwärmen ure und Brom viel Brompikrin $C(NO_2)Br_3$; beim Einleiten von Bromdampf in e Lösung von saurem styphninsauren Natrium entstehen Brompikrin und oäthylen (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2046).

: BÖTTGER, WILL. — $NH_4.C_6H_2(NO_2)_3O_2$; — $(NH_4)_2.C_6H(NO_2)_3O_2$. Orangefarbene Wasser leichter löslich als das Monoammoniaksalz. — $Na_2.C_6HN_3O_8 + 2^1/_2H_2O$. — , $+ H_2O$. Haarfeine, hellgelbe Nadeln; — $K_2.C_6HN_3O_8$. Kleine, orangegelbe

Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in ätzkali- oder pottaschehal Wasser. Hält bei 120° $^1/_2H_2O$ (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2038). — $Ca.C_6HN_3O_8 + 3^1/_2H_2O$. l löslich in Wasser. — $Sr.C_6HN_3O_8 + 2H_2O$. — $Ba.C_6HN_3O_8 + 3H_2O$. Kleine, gelbe, bische Prismen. Selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich (GRIESS; STENHOUSE $Pb.C_6HN_3O_8.Pb(OH)_2$. *Bildung.* Beim Fällen von Styphninsäure mit Bleizucker. — Hellg flockiger Niederschlag (B., W.; ERDMANN). — $Mn(C_6H_2N_3O_8)_2 + 12H_2O$. — $Co.C_6HN_3$ $3^1/_2H_2O$; — $Co.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + H_2O$. — $Ni.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + 3H_2O$ $Cu.C_6HN_3O_8 + 4H_2O$; — $Cu.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8(NH_4)_2 + 7H_2O$; — $Cu.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3$ $+ 4H_2O$. — $Ag_2C_6HN_3O_8 + H_2O$. Hellgelbe, schwer lösliche Nadeln.

Styphninsäurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O_2$. Krystalle (HLASIWETZ, *J.* 1856,

Dimethyläther $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen Lösung von Resorcindimethyläther in dem gleichen Volumen Salpetersäure in kalt g tene, conc. Schwefelsäure (HÖNIG, *B.* 11, 1042). — Blättchen. Schmelzp.: 123– Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus styphninsa Silber und Jodäthyl (STENHOUSE, *A.* 141, 226). — Lange Blätter, die sich am Licht orangebraun färben. Schmelzp.: 120,5°. Löslich in Alkohol und Aether, noch le in Benzol, wenig löslich in CS_2.

Resorcinindophan $C_9H_4N_4O_6$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, man in eine 70—80° warme Lösung von 100 g styphninsaurem Kalium in 1 l W allmählich eine 40—50° warme Lösung von 20 g Cyankalium in 100 ccm Wasser ei Der Niederschlag wird abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bi Abfließende rein grün ist. Dann löst man den Niederschlag in wenig warmem W fällt mit verd. Schwefelsäure und reinigt das ausfallende Indophan durch Lö kochendem Wasser und Fällen mit Salzsäure (SCHREDER, *A.* 163, 298). — Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser mit blauvioletter Farbe. Un in Alkohol und Aether. Unzersetzt löslich in conc. Schwefelsäure. Verpufft s beim Erhitzen. Entwickelt beim Glühen mit Natronkalk $^3/_4$ seines Stickstoffes a moniak. Chloracetyl ist ohne Einwirkung. — $Na_2.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. — $K_2.C_9H_2$ H_2O. Schwarzbraun, krystallinisch, metallglänzend. Explodirt beim Erhitzen ziemlich Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösun Pottasche ausgefällt. Lässt sich nicht unverändert aus heißem Wasser umkrystallis $Ba.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. Dunkler Niederschlag.

Brom-a-Nitroresorcin $C_6H_4BrNO_4 = C_6H_2Br(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Bei tröpfeln von Brom in eine ätherische Lösung von a-Nitroresorcin; bei der Einw von salpetrige Säure haltender Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von T resorcin (WESELSKY, *A.* 164, 7). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 147°. — $Ba(C_6H_3$ $+ 4H_2O$. Kleine, orangegelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethyläther $C_8H_8BrNO_4 = C_2H_5O.C_6H_2Br(NO_2).OH$. *Darstellung.* Durch E von Brom in eine eisessigsaure Lösung von a-Nitroresorcinmonoäthyläther (Schmelz (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 898). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Dibromnitroresorcin $C_6H_3Br_2NO_4 = C_6HBr_2(NO_2)(OH)_2$. 1. Dibrom-(v-) resorcin (OH : NO_2 : OH : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Darstellung.* Durch Bromi (v-)Nitroresorcin (WESELSKY, BENEDIKT). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 1l

2. Dibrom-a-Nitroresorcin. Der **Aethyläther** $C_2H_5O.C_6HBr_2(NO_2).OH$ OC_2H_5 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) entsteht beim Bromiren von a-Nitroresorcinmo äther (Schmelzp.: 131°) (W., B.). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.:

Dijodnitroresorcin $C_6H_3J_2NO_4 = C_6HJ_2(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Beim V einer alkoholischen Lösung von Nitroresorcin, abwechselnd, mit Jod und Quecksil (WESELSKY, *A.* 174, 111). — Goldgelbe Nadeln.

Amidoresorcin $C_6H_7NO_2 = C_6H_3(NH_2)(OH)_2$. *Bildung.* Aus Nitroresor Zinn und Salzsäure (WESELSKY, *A.* 164, 6). — Das freie Amidoresorcin ist seh ständig. — $C_6H_7NO_2.HCl + 2H_2O$. Grofse schiefprismatische Krystalle. Die wässrig Lösung giebt mit conc. Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung und dann einen fast s Niederschlag.

Diamidoresorcin $C_6H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. *Bildung.* Aus Dinitros mit Zinn und Salzsäure (FITZ, *B.* 8, 633). — Das freie Diamidoresorcin färbt der Luft rasch braun. Das salzsaure Salz ist wenig beständig. — $C_6H_8N_2($ $+ ^1/_2H_2O$. Nadeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Giebt m chlorid eine blaue Färbung, die rasch in schmutzigbraun übergeht.

Triamidoresorcin $C_6H_9N_3O_2 = C_6H(NH_2)_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Trinitrores Zinn und Salzsäure (SCHREDER, *A.* 158, 247). — Das freie Triamidoresorcin ist h beständig. — $C_6H_9N_3O_2.3HCl + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wir

ösung durch Salzsäure ausgefällt. Eisenchlorid erzeugt Amidodiimidoresorcin. — $HCl.SnCl_2 + H_2O$. Feine Prismen.

odiimidoresorcin $C_6H_7N_3O_2 + H_2O = (OH)_2.C_6H(NH_2)\langle^{NH}_{NH} + H_2O$. *Bil-*
is salzsaure Salz scheidet sich auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer conc. n salzsaurem Triamidoresorcin ab oder beim Durchleiten von Luft durch salz- amidoresorcin (SCHREDER, *A.* 158, 250). — Das freie Amidodiimidoresorcin ı Fällen des salzsauren Salzes mit NH_3 erhalten. Es bildet grüne, metall- Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, verdünnter Kalilauge mit blauer Farbe. Liefert beim Erhitzen mit verd. Salz- 170° Trioxychinon $C_6H(OH)_3O_2$. — $C_6H_7N_3O_2.HCl$. Rothe Nadeln. In Wasser ders löslich; die Lösung wird durch Salzsäure gefällt.

amidoresorcin $C_6H_6N_2O_4 = C_6H_2(NO_2)(NH_2)(OH)_2$. *Darstellung.* Man löst oresorcin in 350 ccm absolutem Alkohol, giebt 150 cc wässriges Ammoniak hinzu, er- 70° und leitet H_2S ein, bis Alles gelöst ist. Dann lässt man 12 Stunden stehen, ausgeschiedenen Krystalle ab, löst sie in Wasser und fällt genau mit H_2SO_4. Das ımidoresorcin wird aus verd. Alkohol umkrystallisirt (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 324). — aune Krystalle. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol . Reducirt, schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. — Das Ammo- bildet kleine, dunkelviolette Krystalle. — Das Baryumsalz ist ein schwarzer, krystal- iederschlag. — $(C_6H_6N_2O_4)_2.H_2SO_4$. Kleine, bräunliche Nadeln, leicht löslich in

roamidoresorcin $C_6H_5N_3O_6 = C_6H(NO_2)_2(NH_2)(OH)_2$. *Bildung.* Bei längerem von Styphninsäure mit alkoholischem Schwefelammonium (BENEDIKT, HÜBL). othe Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 190°. Fast unlöslich in emlich schwer löslich in Alkohol. Schwer löslich in verdünnten Säuren, leicht l und in Alkalien. Aus der Lösung in Vitriolöl wird durch Wasser freies Di- resorcin gefällt.

erivate des Resorcins: WESELSKY, *A.* 162, 273.

›resorcin $C_{18}H_{10}N_2O_6 = (OH)_2.C_6H_2\langle^{N.O_2.C_6H_4}_{N.O_2.C_6H_4}$ oder $C_{18}H_{12}N_2O_6 = [(OH)_2$. (?) *Bildung.* Aus Resorcin und salpetriger Säure. $3C_6H_6O_2 + N_2O_3 =$ $_6 + 3H_2O$. Aus Resorcin und NO_2 (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 889). $3C_6H_6O_2$ $= C_{18}H_{10}N_2O_6 + 4H_2O$. — *Darstellung.* Man löst je 4 g Resorcin in 300 ccm Aether 40—45 Tropfen salpetriger Säure (Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,25 gesättigt mpfen aus Stärke und Salpetersäure) hinzu. Nach zweitägigem Stehen, in der Kälte, ther abgegossen (in demselben ist Nitroresorcin enthalten), die abgeschiedenen Krystalle nit kaltem Wasser gewaschen (bis das Filtrat mit NH_3 sich rein blauviolett färbt), und aus Eisessig umkrystallisirt. — Dunkelrothe, kleine Krystalle mit grünem z. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Löst sich in ätzenden nsauren Alkalien mit blauvioletter Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt alzen der Erden dunkelviolette Niederschläge. Verdünnte Mineralsäuren sind ung. Bildet mit conc. Salpetersäure eine in goldgrünen Krystallen anschiefsende g, welche durch heifses Wasser zerlegt wird. Mit conc. Salzsäure entsteht m Rohr, Diazoresorufin. Durch Acetylchlorid wird, bei 100°, Hexacetyldireso- d gebildet. Conc. Salpetersäure erzeugt Tetrazoresorcin. Entwickelt beim Glühen nkalk allen Stickstoff als NH_3.

ıyläther $C_{22}H_{18}N_2O_6 = (C_2H_5)_2.C_{18}H_8N_2O_6$. *Darstellung.* Durch Behandeln von in mit Alkohol und HCl bei 100° WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 889). — Sehr feine ? Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 202. Sublimirt unzersetzt. Un- Kalilauge, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blauer

›diazoresorcin. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Nitroamido- n verd. Schwefelsäure mit der theoretischen Menge Kaliumnitrit (BENEDIKT, 2, 328). — Brauner, krystallinischer Niederschlag; lässt sich aus Alkohol um- en.

rodiazoresorcin $C_6H_2N_4O_6 = C_6H(NO_2)_2(OH)\langle^{O}_{N}\rangle N$. *Bildung.* Das Ka- cheidet sich aus, wenn man 5 g Nitro- oder Dinitroamidoresorcin in 150 ccm l. Wasser) verdünnter Schwefelsäure löst, überschüssiges Kaliumnitrit hinzusetzt (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 327). — Die frei Säure, durch Lösen des Kalium- Vitriolöl abgeschieden, bildet gelbe, trikline Krystalle. Beim Erwärmen mit entwickelt sie (2 Atome) Stickstoff und die Lösung hält nun Isodinitroresorcin

und Tetranitrodiresorcin. — $K.C_6HN_4O_8 + H_2O$. Braune Prismen mit blauem Flächenschi (aus verdünnter, wässriger Lösung). Krystallisirt aus sehr concentrirter wässriger, Lösung beim Versetzen mit Alkohol wasserfrei in feinen, langen, gelben Nadeln.

Tetranitrodiresorcin $C_{12}H_6N_4O_{12} = (OH)_2.C_6H(NO_2)_2.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *Bild* Beim Erwärmen von Dinitrodiazoresorcin mit wässriger Kalilauge (BENEDIKT, HÜBI 2, 329). Man fällt die Lösung mit Säure und löst den Niederschlag in absol Alkohol. Aus der Lösung krystallisirt zunächst Tetranitrodiresorcin und dann Isodi resorcin. — Glänzende Krystallkörner. Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in Wasser, sc löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. Krystallisirt unverändert aus ko der Salpetersäure. — $K_2.C_{12}H_4N_4O_{12}$. Wird durch Neutralisiren des Tetranitrodiresorcin K_2CO_3 in glänzenden, rothen Nadeln erhalten. Versetzt man die Lösung mit KOH, so e man metallglänzende, dunkelgrüne Nadeln des neutralen Salzes.

2. **Diazoresorufin** $C_{36}H_{18}N_4O_9$. *Bildung.* Man erwärmt eine Lösung von Di resorcin in conc. Schwefelsäure auf 210° und giefst sie dann in Wasser. Der Ni schlag wird aus conc. Salzsäure umkrystallisirt. $2C_{18}H_{12}N_2O_6 = C_{36}H_{18}N_4O_9 + 3H_2O$ Kleine, dunkelrothe, glänzende Körner. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. leicht löslich in Alkalien. Die Lösung ist carmoisinroth und zeigt eine zinnober Fluorescenz.

Hexacetyldiazoresorufinchlorid $C_{48}H_{30}N_4Cl_6O_{15} = C_{36}H_{12}(C_2H_3O)_6N_4O_9.Cl_6$. *dung.* Aus Diazoresorcin und Chloracetyl bei 100°. — Gelbe Blättchen (aus Eise Unlöslich in Wasser, löslich in kochenden Alkalien mit Veilchenfarbe.

3. **Salzsaures Hydrodiazoresorufin** $C_{36}H_{30}N_4O_9.3HCl$. *Bildung.* Beim Behan von Diazoresorcin oder Diazoresorufin mit Zinn und Salzsäure. — Grüne, silberglän Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, löslic Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Verliert schon im Vacuum Salzsäure. beim Erwärmen im Luftstrom vollständig in Diazoresorufin über. Giebt mit Diaz rufin eine in dunkelgrünen Nadeln krystallisirende Verbindung.

4. **Salpetersaures Tetrazoresorcin** $C_{18}H_6N_7O_{15} = C_{18}H_6N_4O_6(NO_3)_3$ (?). *Bildung.* Erhitzen von Diazoresorcin mit conc. Salpetersäure. — Metallglänzende, rothe N Löslich in Wasser, Aether und besonders in Alkohol mit indigblauer Farbe. Geht Behandeln mit Zinn und Salzsäure erst in salpetersaures Dihydrotetrazoresorcin und in salzsaures Hydramidotetrazoresorufin über.

5. **Salpetersaures Tetrazoresorufin** $C_{36}H_6N_{14}O_{27} = C_{36}H_6N_8O_9(NO_3)_6$. *Bil* Beim Erhitzen von Diazoresorufin mit conc. Salpetersäure. — Kurze, feine, d rothe Nadeln (aus conc. Salpetersäure). Krystallisirt aus wasserhaltigem Aethe $11H_2O$ in Nadeln vom Aussehen des Kaliumpermanganates. Löslich in Wasser, A und Aether mit Purpurfarbe. Verhält sich gegen Zinn und Salzsäure wie salpeter Tetrazoresorcin.

Hexacetyltetrazoresorufinchlorid (?) $C_{36}(C_2H_3O)_6N_{14}O_{27}.Cl_{12}$. *Bildung.* Erhitzen von Hexacetyldiazoresorufinchlorid mit conc. Salpetersäure. — Purpu Krystallblättchen.

6. **Salpetersaures Dihydrotetrazoresorcin** $C_{18}H_8N_7O_{15} = C_{18}H_8N_4O_6(NO_3)_3$. *dung.* Beim Behandeln von salpetersaurem Tetrazoresorcin oder salpetersauren azoresorufin mit Zinn und Salzsäure. — Kleine, rothe, sandige Krystalle (aus Alkohol). Wird von verdünnten Oxydationsmitteln leicht wieder in Tetrazoresorc rück verwandelt.

7. **Salzsaures Hydramidotetrazoresorufin** $C_{36}H_{43}Cl_9N_{14}O_9$. *Bildung.* I Endprodukt der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf salpetersaures Tetrazor oder Tetrazoresorufin. — Farblose, lange Nadeln. Röthet sich an der Luft. Lös in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe.

8. **Hydrimidotetrazoresorufin** $C_{36}H_{28}N_{14}O_9 + H_2O$. *Bildung.* Beim Durcl von Luft durch eine ammoniakalische Lösung des salzsauren Hydramidotetrazoresc — Grüne Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich mit weinrother Farbe in conc. säure und Salpetersäure.

Resorcin- und Diazoverbindungen. **Resorcinazobenzol** (Dioxyazobe $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht in zwei isomere Modifika beim Zusammenbringen von Resorcin und Diazobenzolnitrat. Der erhaltene rothe N schlag wird mit kaltem Alkohol behandelt, wobei sich die α-Verbinduug, das Hauptp der Reaktion, leichter auflöst (TYPKE, *B.* 10, 1577; vrgl. BAEYER, JÄGER, *B.* 8, 15

1. α-Resorcinazobenzol. Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 161°. Unlösl Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in Alkali gelbrother Farbe.

omresorcinazobenzol $C_{12}H_7Br_3N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6Br_3(OH)_2$. *Bildung*. Beim von Brom in eine ziemlich conc. eisessigsaure Lösung von Resorcinazobenzol — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 186°. Geht bei längerem Stehen mit nd Brom, schneller beim Kochen damit, in Tribromresorcin über.
sorcinazobenzol. Sehr kleine, feine, dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 215°. lich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

rcinazobenzolsulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bil-* lan versetzt eine Lösung von Resorcin in Aetzkali mit (p- oder m-) Diazobenzol- e und giebt, nach kurzem Stehen, Essigsäure, hinzu. Es scheidet sich das z ab, das man umkrystallisirt und durch starke Salzsäure zerlegt (GRIESS, *B.*

erivat. *Bildung*. Aus Resorcin und m-Diazobenzolsulfonsäure. — Feine Nadeln. Löslich in Wasser. Unlöslich in Aether. Wird von Zinn und Salz- Amidoresorcin und m-Amidobenzolsulfonsäure übergeführt. — $K.C_{12}H_9N_2SO_5$. cht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.
erivat („Tropaeolin R"). *Bildung*. Aus Resorcin und p-Diazobenzolsul- GRIESS). Beim Behandeln von (α-?) Resorcinazobenzol mit Schwefelsäure (WITT, 06). — Spitze, rhombische, rubinrothe Blättchen. Erscheint stahlblau im auf- Lichte. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und l, fast unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Salpetersäure. Zinn und Salzsäure in Amidoresorcin und p-Amidobenzolsulfonsäure gespalten. $_9N_2SO_5$. Rothgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in · $Ba(C_{12}H_9N_2SO_5)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$.

rcinazoxylolsulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_2(CH_3)_2.N_2.C_6H_3(OH)_2$. Aus Resorcin und Diazoxylolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2197). — Feine gelb- eln. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in ichter in Alkohol.

rcin-m-Azobenzoësäure $C_{13}H_{10}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung*. ragen von (1 Mol.) m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkalische Resorcinlösung n dieser Lösung mit HCl (GRIESS, *B.* 14, 2034). — Braungelbe, schmale Blättchen ol). Fast geschmacklos. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt nen mit Zinn und Salzsäure in m-Amidobenzoësäure und Amidoresorcin.

rcinazonaphthionsäure $C_{16}H_{12}N_2SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.N_2.C_{10}H_6(SO_3H)$. *Bil-* as Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von Resorcin in Natron naphthionsäure (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 245). — Die freie Säure bildet dunkel- etallglänzende Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. Wird von Sn und HCl resorcin und Naphthionsäure gespalten. — $Na.C_{16}H_{11}N_2SO_5$. Braunes Krystall-

arbstoffe aus Resorcinäthyläther. 1. Farbstoff $C_{24}H_{20}N_2O_6$. *Bildung*. ich unlöslich ab, beim Eintragen von 3 ccm mit salpetriger Säure gesättigter ure in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 8 g Resorcinmonoäthyläther in 500 g Aethers (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 893). — Bordeauxrothe, mikroskopische Schmilzt gegen 230°. Unlöslich in Wasser, Aether und verdünnter Kalilauge; lich in kochendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Sublimirt

stoff $C_{14}H_{11}NO_3$. *Bildung*. Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger ure auf eine ätherische Lösung von Resorcinmono- oder Diäthyläther (W., B.). e ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Kalilauge von den Nitroresorcin- reit; beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann der Farbstoff. — Lebhaft e Krystallnadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228°. Sublimirt unzersetzt. Un- Kalilauge, löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. In absolutem Alkohol er als der Farbstoff $C_{24}H_{20}N_2O_6$.

resorcin $C_6H_4(SH)_2$. *Bildung*. Aus dem Chlorid der m-Benzoldisulfonsäure und Salzsäure (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 2, 418; KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, Krystalle. Schmelzp.: 27°; Siedep.: 243°. Riecht durchdringend. — $Pb.C_6H_4S_2$. ener Niederschlag.

rcinrhodanid $C_6H_4(CNS)_2$. *Bildung*. Aus Thioresorcinblei und Jodcyan, in er Lösung, bei 100° (GABRIEL, *B.* 10, 184). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. lich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, schwerer in kaltem Alkohol. löslich in kalter conc. Schwefelsäure; wird beim Erhitzen mit dieser Säure

oresorcinrhodanid $C_6H_3(NO_2)(CNS)_2$. *Bildung*. Beim Behandeln von Resor-

cinrhodanid mit Salpeterschwefelsäure (GABRIEL). — Kurze, gelbe Nadeln (aus Alko Schmelzp.: 150—150,5°. Kaum löslich in kaltem Alkohol oder CS_2, besser in hei Alkohol und Eisessig, leicht in heifsem Nitrobenzol.

Phenylen-m-Disulfacetsäure $C_{10}H_{10}S_2O_4 = C_6H_4(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* I Erwärmen von (1 Mol.) Thioresorcin mit (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüs Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1639). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.:

Schwefelsäurederivate des Resorcins.

1. **Resorcinsulfonsäure** $C_6H_6SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.SO_3H$. *Bildung.* Beim Schm von (1 Thl.) resorcindisulfonsaurem Kalium mit (4 Thln.) Aetzkali, bis zum Eintritt starken Wasserstoffentwickelung (H. FISCHER, *M.* 2, 337). Man neutralisirt die Sch mit Essigsäure, fällt die unveränderte Resorcindisulfonsäure durch überschüssigen I aus, leitet dann CO_2 ein und fällt endlich die Monosulfonsäure durch Bleiessig $K.C_6H_5SO_5 + 2H_2O$. Krystalle. Wird nicht gefällt durch Baryum- oder Bleiacetat.

Guajakolsulfonsäure $C_7H_8SO_5 = CH_3O.C_6H_3(OH).SO_3H$. *Bildung.* Beim lösen von Guajakol in Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren (TIEMANN, KOPPE, *B* 2019). — Das Kaliumsalz der einen Säure ist in Alkohol von 96°/₀ unlöslich, Alkohol von 60°/₀ krystallisirt es in Prismen. Es entspricht der Formel $K.C_7H_7SO_5$ giebt, in wässriger Lösung, mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. — Das Kalium der anderen Säure ist amorph, leicht löslich in Alkohol.

2. **Resorcinschwefelsäure** $C_6H_6SO_5 = OH.C_6H_4(SO_4H)$. *Darstellung.* Man sch 6 Stunden lang eine Lösung von 20 Thln. Resorcin und 20 Thln. Aetzkali in 25 Thln. W mit 45 Thln. gepulvertem Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$. Dann erwärmt man auf dem Wass und giebt das doppelte Volumen Alkohol (von 90 °/₀) hinzu. Zum Filtrat (vom K_2SO_4) man das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzu und erhält dadurch einen Niederschlag dischwefelsaurem Salze. Das Filtrat enthält das resorcinschwefelsaure Salz. Es wird mit I annähernd neutralisirt und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft (BAUMAN 11, 1911). — $K.C_6H_5SO_5$. Trikline Tafeln. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Wen ständig. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon beim Stehen.

Resorcinmethylätherschwefelsaures Kalium $(CH_3O).C_6H_4.SO_4K$. *Darstel* Man trägt in eine Lösung von 5 Thln. Resorcinmethyläther in 2,25 Thln. KOH und wenig V allmählich 5,2 Thle. $K_2S_2O_7$ ein und fällt die Lösung erst mit Alkohol und hierauf mit . (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2364; TIEMANN, KOPPE *B.* 14, 2019). — Feine Blättchen lich in Wasser und in heifsem Alkohol. Ist in alkalischer Lösung beständig; wir Säuren leicht in $KHSO_4$ und Resorcinmethyläther zerlegt.

3. **Resorcindischwefelsäure** $C_6H_6S_2O_8 = C_6H_4(SO_4H)_2$. *Bildung* und *Darstel* Siehe Resorcinschwefelsäure (BAUMANN). — $K_2.C_6H_4S_2O_8$. Feine Nadeln. Leicht lösl Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Erwärmen mit Essigsäure nicht ze durch Salzsäure wird aber, in der Hitze, vollkommene Spaltung in Resorcin und Schwefe bewirkt. Geht beim Erhitzen auf 160° in Resorcinsulfonsäuresalz über. — $Ba.C_6H$ Nadeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol gefällt.

4. **Resorcindisulfonsäure** $C_6H_6S_2O_8 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H)_2 + 2H_2O$ Schwefelsäure getrocknet). *Bildung.* Aus Resorcin und H_2SO_4 (PICCARD, HUMBERT 1480). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Resorcin in 2 Thle. eines Gemenges von rauc Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid ein, verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether a entfernt die freie Schwefelsäure durch $PbCO_3$ (TEDESCHI, *B.* 12, 1267). — Man zerreibt Resorcin mit 4 Thln. Vitriolöl, bringt die nach einiger Zeit erstarrte Krystallmasse auf Thonplatten und bindet dann die freie Säure an Baryt (H. FISCHER, *M.* 2, 331). — Zerflie Krystallmasse; zersetzt sich schon bei 100° (T.). Leicht löslich in Wasser und Alkoh löslich in Aether; fast unlöslich in kaltem Vitriolöl. Wird von Eisenchlorid rub gefärbt. Brom bewirkt schon, in der Kälte, Spaltung in H_2SO_4 und Tribromre Giebt beim Schmelzen mit Kali (oder Natron) (T.) erst Resorcinmonosulfonsäure (Fis und dann Phloroglucin (TEDESCHI). Versetzt man eine Lösung des Kaliumsalze Kaliumnitrit und dann mit Essigsäure, so scheiden sich dunkelviolette Nadeln eines stoffhaltigen Sulfonsäuresalzes aus. Durch Behandeln desselben mit Alkohol und Salzsäure erhält man gelbe Schuppen eines anderen Sulfonsäuresalzes (FISCHER).

Salze: FISCHER; TEDESCHI. — $Na_2.C_6H_4S_2O_8 + H_2O$. Gleicht dem Kaliumsalz (I $K_2.\bar{A}_2 + H_2O$. Breite, monokline Nadeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkoh Krystallisirt in der Kälte mit $4H_2O$ (F.). — $Ba.C_6H_4S_2O_8 + 3^1/_2H_2O$. Monokline Kı (F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Aufbewahren (T.). — $Ba_2.C_6$I $+ 4H_2O$. Wird durch Versetzen des Monobaryumsalzes mit Baryt in atlasglänzenden gefällt. Unlöslich in Wasser. Hält $5H_2O$ (PICCARD, HUMBERT). — $Pb_2.C_6H_2S_2O_8 +$ Schuppen, unlöslich in Wasser (F.). — $Cu.C_6H_4S_2O_8 + 10H_2O$. Blaugrüne, trikline Krystal

…rcindisulfonsäure. *Bildung.* Dinitrobenzoldisulfonsäure wird durch Zinn …ure in Diamidobenzoldisulfonsäure übergeführt und letztere mit salpetriger …ndelt (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Leicht lösliche, lange, vierseitige Nadeln. — … $+ 2H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

…intrisulfonsäure $(OH)_2.C_6H(SO_3H)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Re…onsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (PICCARD, HUMBERT, *B.* 10, …s Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. …che Calciumsalz ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Essigsäure. — …$O_{11})_2 + 3^1/_2H_2O$. Unlöslich in Wasser und Salzsäure. — Das Bleisalz löst sich …e.

…rresorcinsulfonsäure $(OH)_2.C_6HCl_2(SO_3H)$. *Bildung.* Durch Auflösen des … in Kaliumcarbonat und Zerlegen des Kaliumsalzes mit Salzsäure (und Alkohol) …, *J. pr.* [2] 17, 334). — Pulver. Geht beim Behandeln mit $SO_2.Cl_2$ in das …ber. — $Ba(C_6H_3Cl_2SO_5)_2$. Unlösliches Pulver.

…lrid $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9 = (OH)_2.C_6HCl_2.SO_2.O.SO_2.C_6HCl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim …von 1 Thl. Dichlorresorcin in 4 Thle. Sulfurylchlorid $SO_2.Cl_2$ (REINHARD). — …ver, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Leicht löslich in ätzenden …sauren Alkalien, dabei in Dichlorresorcinsulfonsäure übergehend.

…sorcinsulfonsäure $(OH)_2.C_6H_2J.(SO_3H)$. *Darstellung.* Aus resorcinsulfon…um und Jod, wie Jodresorcindisulfonsäure (H. FISCHER, *M.* 2, 340). — $K.C_6H_4JSO_5$ …Mikroskopische Krystalle.

…sorcindisulfonsäure $(OH)_2.C_6HJ(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man verreibt 30 g …fonsaures Kalium mit 33 g Jod, giebt 200—300 ccm mit dem gleichen Volumen …etzten Weingeist hinzu und digerirt 6 Stunden lang bei 100°. Dann entfernt man …od durch Aetheralkohol und krystallisirt das zurückbleibende Kaliumsalz aus … (H. FISCHER, *M.* 2, 340). — $K.C_6H_3JS_2O_8$. Lange Nadeln.

…nthrensulfeïnresorcin $C_{26}H_{16}S_2O_7$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von …enanthrendisulfonsäure mit (2 Mol.) Resorcin erst auf 100° und dann auf 200° …R, *B.* 13, 317). $C_{14}H_8(SO_3H)_2 + 2C_6H_6O_2 = C_{26}H_{16}S_2O_7 + 3H_2O$. — Roth…lver. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, mit gold…be; löslicher in Alkohol. Wird von alkalischen Reduktionsmitteln entfärbt. …r leicht Brom auf.

…cin und Oxalsäure. 1. **Resorcinoxaleïn** $C_{20}H_{14}O_7 = OH.C_6H_3\langle{CO \atop O}\rangle C$ …$]_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Resorcin mit (1 Mol.) …r Oxalsäure, im Rohr auf 200°. Das Produkt wird durch Lösen in Alkohol …n mit Wasser gereinigt (CLAUS, *B.* 10, 1305; 14, 2563). — Feines, rothes, …groskopisches Pulver. Löslich in Alkohol und in Eisessig. Verliert bei 100° …ht aber erst bei 150° völlig in das Anhydrid $C_{20}H_{12}O_6$ über. Leicht löslich …; die concentrirten Lösnngen sind intensiv roth bis braun. Beim Verdünnen …wachgelben Färbung zeigen die Lösungen eine intensiv moosgrüne Fluorescenz. …n Schmelzen mit Kali Resorcin und Oxalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub …enol und Benzol gebildet. Wird von Zinkstaub, in alkalischer oder essigsaurer … einen farblosen Körper übergeführt, der an der Luft rasch wieder in Resorcin…ergeht. Mit überschüssigem Brom entsteht Pentabromresorcinoxaleïn. Conc. …re erzeugt zunächst Tetranitroresorcinoxaleïn; mit überschüssiger Säure erhält …roresorcin und Oxalsäure. Resorcinoxaleïn löst sich in Vitriolöl mit smaragd…be und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt. Erwärmt man die …er auf 110°, so entsteht Resorcinoxaleïntrisulfonsäure.

…drid $C_{20}H_{12}O_6 = OH.C_6H_3\langle{CO \atop O}\rangle C\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle O$. *Bildung.* Beim Er…n Resorcinoxaleïn auf 150° (CLAUS, *B.* 14, 2565). — In Alkohol viel schwieriger … Resorcinoxaleïn; kaum löslich in Aether. Beim Behandeln von Resorcin…t Säuren, Brom u. s. w. entstehen immer Derivate des Anhydrids.

…tat $C_{24}H_{18}O_8 = C_{20}H_{10}O_4(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Resorcin… Essigsäureanhydrid (Cl.). — Gelbroth.

…etat $C_{26}H_{18}O_9 = C_{20}H_9O_3(C_2H_3O_2)_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Resorcin… Essigsäureanhydrid auf 150°. — Farblos.

…bromresorcinoxaleïn $C_{20}H_7Br_5O_6$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen einer … Resorcinoxaleïn in CS_2 mit Brom (CLAUS). — Dunkelrothes Pulver. Schmilzt … 230°. Verbindet sich leicht mit Basen. Die alkoholische Lösung des

Körpers giebt mit Barytwasser einen dunkelrothen Niederschlag $Ba(C_{20}H_4Br_5O_6$, beim Behandeln mit CO_2 die Hälfte des Baryts verliert.

Tetranitroresorcinoxaleïn $C_{20}H_8(NO_2)_4O_6$. *Darstellung.* Durch Versetzen ei essigsauren Lösung von Resorcinoxaleïn mit rauchender Salpetersäure (CLAUS). — Dunk Verpufft oberhalb 200°, ohne schmelzen. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Aeth nach dem Trocknen darin unlöslich.

Resorcinoxaleïntrisulfonsäure $C_{20}H_9O_6(SO_3H)_3$. *Darstellung.* Durch Er von Resorcinoxaleïn mit Vitriolöl auf 100° (CLAUS). — Dunkelrother Syrup, der e sehr langem Stehen äufserst zerfliefsliche Krystallaggregate abscheidet. — $Ba_3(C_{20}H_9S$ Wird durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$ als rothes Krystallpulver erhalten. Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein dunkelrothes, unlösliche l (basisches Salz?). — $Pb_5(C_{20}H_7S_3O_{15})_2$. Dunkelrother Niederschlag, durch Fällen der Säure mit Bleizucker erhalten. — $Pb_4.C_{20}H_6S_3O_{16}$.

2. **Verbindungen** $C_{14}H_8O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Resorci (1 Mol.) krystallisirter Oxalsäure und einer der Oxalsäure gleichen Menge Schwefel auf 120° entstehen 2 isomere Körper $C_{14}H_8O_5$, die durch ihre ungleiche Löslichk heifsem Alkohol getrennt werden können (GUKASSIANZ, *B.* 11, 1184). Vielleicht ist dieser Körper identisch mit Resaurin (s. Ketone $C_nH_{2n-24}O$).

α-Verbindung. Der in Alkohol schwerer lösliche Körper $C_{14}H_8O_5$ ist bei amorph, sehr leicht löslich in Kalilauge. Diese Lösung ist gelbroth und zeigt eine Fluorescenz.

β-Verbindung. Dunkelbraun. Die Lösung in Kali ist braun und fluorescirt

Resorcin und Citronensäure. **Resocyanin** $C_{21}H_{18}O_6 + xH_2O$. *Bildung.* einstündigem Erhitzen eines Gemenges von 60 g (bei 150° getrockneter) Citronen 60 g Resorcin und 150 g Vitriolöl auf 180° (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 24, 125; FRAUDE, *B.* 14, 2558). $C_6H_8O_7 + 3C_6H_6O_2 = C_{21}H_{18}O_6 + 3CO + 4H_2O$. Man das Produkt einige Zeit mit Wasser stehen, kocht dann das Ungelöste mit Salzsäur 3—5%) aus und krystallisirt die aus der Salzsäure sich abscheidende Verbindung holt aus heifsem Wasser um. — Gelbliche Nadeln. Verliert das Krystallwasser sch der Luft. Schmelzp.: 185°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in he wenig löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Die Lösungen werden durch chlorid nicht gefärbt. Löst sich in Alkalien; die Lösung ist farblos und fluorescirt

Diacetat $C_{25}H_{22}O_8 = C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen von Res mit Essigsäureanhydrid (WITTENBERG). — Lange, atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether; unlösl kalten, verdünnten Alkalien.

Hexabromresocyanin $C_{21}H_{12}Br_6O_6$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoh Resocyaninlösung mit überschüssigem Bromwasser (WITTENBERG). — Schwach ros glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Unlösl Wasser, schwer löslich in Alkohol.

3. p-**Dioxybenzol** (Hydrochinon). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Diazo sulfat $C_6H_4(OCH_3)N_2.HSO_4$ mit Wasser auf 140° (SALKOWSKI, *B.* 7, 1010); beim E von p-Diazophenolsulfat mit Wasser, welchem 10—15% conc. Schwefelsäure zu worden ist (WESELSKY, SCHULER, *B.* 9, 1160). Beim Versetzen einer Lösung von p- sophenol in Natronlauge mit salzsaurem Hydroxylamin. $C_6H_4(NO)(OH) + NH$ $C_6H_4(OH)_2 + N_2 + H_2O$ (HEPP, *B.* 10, 1654). Beim Schmelzen von p-Jodphen Kali (KÖRNER, *Z.* 1866, 662 und 731). Bei der trocknen Destillation der Chin (WÖHLER, *A.* 51, 152), Oxysalicylsäure $C_7H_6O_4$ (DEMOLE, *B.* 7, 1441; RAKOWSKI, LE *B.* 8, 788), Gentisinsäure $C_7H_6O_4$ (HLASIWETZ, *A.* 175, 67). Bei der Reduktio Chinon (WÖHLER); beim Behandeln von Arbutin mit Emulsin (KAWALIER, *A.* 84 oder mit verdünnter Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 107, 229). Bei der Oxydatio Anilin mit Chromsäuregemisch (NIETZKI, *B.* 10, 1934). Phenol, einem Hunde a Haut gepinselt, geht in den Harn als Hydrochinonschwefelsäure über (BAUMANN, PR *H.* 3, 156). Hydrochinon entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkun Kali auf Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ (HERRMANN, *B.* 10, 110) u der Destillation bernsteinsaurer Salze (RICHTER, *J. pr.* [2] 20, 207). — *Darstellu* eine kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. Anilin in 8 Thln. Schwefelsäure und 30 Thln. trägt man, in kleinen Antheilen, 2½ Thle. gepulvertes Kaliumdichromat ein. Hierauf fü Alkalisulfit hinzu, filtrirt und schüttelt mit Aether aus (NIETZKI, *B.* 10, 2005; 11, Zur Reinigung kocht man das Hydrochinon mit Wasser und Thierkohle, unter Zusatz vo Thierkohle (EKSTRAND, *B.* 11, 713).

Hydrochinon ist dimorph (LEHMANN, *J.* 1877, 566). Aus wässriger Lösung *tallisirt* die stabile Form in langen, hexagonalen Prismen (GROTH, *B.* 3, 450).

orm wird beim Sublimiren erhalten und bildet monokline Blättchen. Schmelzp.: ASIWETZ, *A.* 175, 68; 177, 336). Spec. Gew. = 1,326 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). schwach süfslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. der wässrigen Lösung halten bei 15° 5,85 Thle. und bei 28,5° 9,45 Thle. Hydro- Sehr schwer löslich in kaltem Benzol. Verändert sich nicht bei der Destillation *A.* 159, 238). Zerfällt beim Durchleiten durch ein schwach glühendes Rohr in off und Chinon $C_6H_4O_2$ (HESSE, *A.* 114, 297). Wird durch Oxydationsmittel orid, Chlor, Salpetersäure, Chromsäure, Silbernitrat u. s. w.) sehr leicht in Chinon rt (WÖHLER). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Hydro- ung entsteht Nitranilsäure $C_6(OH)_2(NO_2)_2O_2$ (s. Chinon). Chinon reducirt Silber- ng beim Erwärmen und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Alkalische nonlösungen bräunen sich an der Luft. Bleibt beim Schmelzen mit Aetzkali ert (WÖLZ, *A.* 168, 91). Giebt mit Bleizucker keinen Niederschlag. Verbindet t mit H_2S und mit SO_2. — Verhalten des Hydrochinons: HESSE, *A.* 200, 241.

$O_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Hydrochinon in einer ncentrirten, warmen Bleizuckerlösung (WÖHLER, *A.* 69, 299). — Schiefe, rhombische Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

bindungen mit Schwefelwasserstoff (WÖHLER, *A.* 69, 297). 1. Rhomboëd- Sulfhydrat $3C_6H_6O_2.H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine kalte, gesättigte onlösung. — Geruchlose Rhomboëder. Entwickelt beim Uebergiefsen mit Wasser h nach H_2S und zersetzt sich beim Kochen damit rasch in H_2S und Hydrochinon. ismatisches Sulfhydrat $4C_6H_6O_2.H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von von H_2S in warme, gesättigte Hydrochinonlösung. — Sehr lange Prismen.

bei der Einwirkung von H_2S auf Chinon (s. dieses) entstehenden schwefelhaltigen Körper eicht ebenfalls Derivate des Hydrochinons.

bindung mit schwefliger Säure $3C_6H_6O_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von ine kalte, gesättigte Hydrochinonlösung (CLEMM, *A.* 110, 357, vrgl. HESSE, *A.* 114, Gelbe, rhomboëdrische Krystalle. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

hyläther $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon, chen von Arbutin mit verd. Schwefelsäure; entsteht neben dem Dimethyläther itzen von Hydrochinon mit Kali und methylschwefelsaurem Kalium auf 170° ETZ, HABERMANN, *A.* 177, 338). — *Darstellung.* Man erhitzt 2 Thle. Hydro- it 1 Thl. Aetzkali, 3 Thln. Jodmethyl und etwas Holzgeist auf 110—115° (HESSE, 254). — Rhombische Blätter, oder auch prismatische Tafeln. Schmelzp.: 53°; 243°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (Unterschied und Trennung vom Di- her). Reichlich löslich in kaltem Benzol (Unterschied von Hydrochinon). Lös- iedendem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid kein grünes Chinhydron. Reducirt ing beim Erhitzen.

ethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Man kocht 78 Thle. Hydro- it 93 g KOH und 234 g CH_3J (mit dem doppelten Volumen Holzgeist verdünnt) unter Ueberdruck (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 252). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 55—56° ETZ, HABERMANN). Verhält sich gegen Eisenchlorid und Silbernitrat wie der hyläther.

hyläther $C_8H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von schwefelsaurem henetolsulfat $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.HSO_4$ mit verdünnter Schwefelsäure (HANTZSCH, [22, 462). Aus Hydrochinon, KOH und C_2H_5J (WICHELHAUS, *B.* 12, 1501). — sehr dünne, atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 66°; Siedep.: ° (H.). Merklich löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol ner.

thyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Resorcin, Aetzkali und (RAKOWSKI, *N. Handwörterb. d. Chemie.* 2, 560). — Grofse, dünne Blättchen. .: 72°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$,

lrochinonäther (?) $C_{12}H_{10}O_3 = O(C_6H_4.OH)_2$ (?). *Bildung.* Bei der Einwir- n CrO_2Cl_2 auf Phenol (ETARD, *Bl.* 28, 276). — Amorphes, weisses Pulver. Er- nterhalb 100°. Geht bei der Oxydation in Chinon über.

cetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Hydrochinon und Essigsäure- (RAKOWSKI, *N. Handw.*, 2, 560; HESSE, *A.* 200, 244) oder Chloracetyl (NIETZKI, 70). Beim Kochen von 1 Thl. Chinon mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid und Na- tat; aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei 260° (SARAUW, *A.* 209, 128). — der Tafeln. Schmelzp.: 123—124° (R.); 121° (SARAUW). Leicht löslich in Benzol, nd Aether, schwerer in Alkohol und heifsem Wasser. Sublimirt in Nadeln. non durch längeres Waschen mit Wasser in Hydrochinon und Essigsäure zerlegt.

Dipropionat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_3H_5O_2)_2$. Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelz 113°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Aceton (HESSE, *A.* 200, 246).

Dicarbonäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Vermisch von Hydrochinon mit festem Kali und Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* 13, 6 — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 101°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol Aether. Wird von Säuren und Alkalien in der Wärme nicht angegriffen.

Dibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Ben Schmelzp.: 199° (DÖBNER, WOLFF, *B.* 12, 661). Schwer löslich in siedendem Alko

Chlorhydrochinon $C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(OH)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen Chinon $C_6H_4O_2$ mit conc. Salzsäure (WÖHLER, *A.* 51, 155). Aus Chlorchinon und schwef Säure (STÄDELER, *A.* 69, 307). — Prismen. Sublimirt nicht unzersetzt. Schmelzp.: (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1427). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Ae Reducirt Silberlösung. Giebt beim Erwärmen mit H_2SO_4 und Phtalsäureanhydrid 150° ein gechlortes Chinizarin.

Diacetat $C_{10}H_9ClO_4 = C_6H_3Cl(C_2H_3O_2)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: (LEVY, SCHULTZ).

Dibenzoat $C_{20}H_{13}ClO_4 = C_6H_3Cl(C_7H_5O_2)_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether, $CHCl_3$, Benzol (L. S

Dichlorhydrochinon $C_6H_4Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von chlorchinon (Schmelzp.: 150°) mit wässriger schwefliger Säure (STAEDELER, *A.* 69, 312). Chlorchinon und HCl (LEVY, SCHULTZ). — Sehr lange Nadeln oder kurze dicke Sä Schmelzp.: 164°; 172° (KRAFFT, *B.* 10, 800). Sublimirbar. Sehr wenig löslich in k Wasser, leicht in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Ein isomeres Dichlorhydrochinon (OH : Cl : OH : Cl = 1 : 2 : 4 : 6) ent bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das Dichlorchinon (Schmelzp.: 120° Trichlorphenol (FAUST, *A. Spl.* 6, 154). Es krystallisirt aus wässrigem Alkohol in sch gelblichen Blättchen und schmilzt bei 157—158°.

Dimethyläther $C_8H_8Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondimethyläther (HABERMANN, *B.* 11, Kleine Nadeln. Schmelzp.: 126°. Sublimirbar. Unlöslich in kochendem Wasser, löslich in kaltem Eisessig, leichter in kochendem und in Alkohol oder Aether.

Trichlorhydrochinon $C_6H_3Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OH)_2$(OH : Cl : Cl : OH : Cl = 1:2:3 *Bildung.* Aus Trichlorchinon und schwefliger Säure (STAEDELER, *A.* 69, 321; GRAE 146, 25; STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 214). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Kaliumc und conc. Schwefelsäure auf Benzol (KRAFFT, *B.* 10, 797; CARIUS, 142, 129). — G prismatische Krystalle. Schmelzp.: 134° (G.). Löslich in 160 Thln. Wasser vo (STENHOUSE). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt in Blättchen. durch Oxydation leicht in Trichlorchinon über. Alkalische Lösungen bräunen si der Luft; bei längerem Stehen (mit Kalilauge) entsteht Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4$. Phtalsäureanhydrid entsteht kein gechlortes Chinizarin. Natriumamalgam wirk sehr schwer ein. Mit PCl_5 entstehen C_6HCl_5 und C_6Cl_6 (G.) — $Pb.C_6HCl_3O_2$. N schlag, löslich in Essigsäure (GRAEBE).

Diäthyläther $C_{10}H_{11}Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydroc Aetzkali und Jodäthyl (GRAEBE). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68,5°.

Diacetat $C_{10}H_7Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydroc und Chloracetyl (GRAEBE). — Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.:

Dibenzoat $C_{20}H_{11}Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_7H_5O_2)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: Schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in heifsem (LEVY, SCHULT 13, 1429).

Tetrachlorhydrochinon $C_6H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Red von Tetrachlorchinon (Chloranil) (STAEDELER, *A.* 69, 327). — *Darstellung.* Man ve rohes (trichlorchinonhaltiges) Chloranil in Wasser, das man mit SO_2 sättigt, und lässt 1 Stunden stehen. Dann kocht man den völlig farblos gewordenen Niederschlag wiederh Wasser aus, wobei Tetrachlorhydrochinon ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrat kryst reines Trichlorhydrochinon. Dem Tetrachlorhydrochinon bleibt etwas der Trichlorverb beigemengt (GRAEBE, *A.* 146, 9). — Blättchen. Bräunt sich oberhalb 160°. Sub im Luftstrome erhitzt, in langen, platten Nadeln, unter theilweiser Zersetzung löslich in Wasser, fast unlöslich in CS_2, CCl_4 und Benzol, leicht löslich in A und Aether. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen bräunen sich an der Reducirt Silberlösung. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Chloranil übergeführt. mit Bleizucker einen Niederschlag. PCl_5 erzeugt Perchlorbenzol C_6Cl_6. — K_2. bildet sich beim Auflösen von Tetrachlorhydrochinon in Kalilauge. Die Lösung zerse rasch und scheidet nach längerem Stehen chloranilsaures Kalium $K_2.C_6Cl_2O_4$ aus (GRAEB

ıthyläther $C_8H_6Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Sättigen einer eis-
n Lösung von Hydrochinondimethyläther mit Chlor (HABERMANN, *B.* 11, 1035).
ı. Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in Eisessig und in heifsem Alkohol,
islich in Aether. Sublimirt unzersetzt.

hyläther $C_{10}H_{10}Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Tetrachlorhydrochinon,
Jodäthyl und Alkohol bei 130—140° (GRAEBE, *A.* 146, 19). — Lange Nadeln.
: 112°. Sublimirt unzersetzt. Reichlich löslich in kochendem Alkohol und
Sehr beständig: löst sich unzersetzt in kalter, rauchender Salpetersäure; wird
hende Kalilauge nicht verändert.

etat $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Tetrachlorhydrochinon und
rid (GRAEBE). — Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 245°. Sehr
ich in kaltem Alkohol oder Aether. Kochende Kalilauge wirkt sehr langsam
ı Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht Cloranil.

nzoat $C_{20}H_{10}Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_7H_5O_2)_2$. Schmelzp.: 230°. Sehr schwer löslich in
eicht in Benzol (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1427).

ıhydrochinon $C_6H_5BrO_2 = C_6H_3Br(OH)_2$. *Bildung.* Aus Chinon und conc.
erstoffsäure (WICHELHAUS, *B.* 12, 1504). Aus Hydrochinon und Brom (SARAUW,
05). — *Darstellung.* Man trägt eine Lösung von (1 Mol.) Brom in $CHCl_3$ in eine
n Hydrochinon in einem Gemisch von 2—3 Thln. Aether und 1 Thl. $CHCl_3$ langsam
ıstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Ligroïn um (SARAUW).
länzende Blättchen. Schmelzp.: 110—111°. Sublimirt in Blättchen. Sehr leicht
kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in
nd Chloroform. Die wässrige Lösung bräunt sich beim Erwärmen mit Alkalien.
Eisenchloridlösung zu Bromchinon oxydirt.

omhydrochinon $C_6H_4Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von
Brom, gelöst in dem doppelten Volumen Eisessig, in eine heifse Lösung von
drochinon in 10 Thln. Eisessig (BENEDIKT, *M.* 1, 345). Entsteht auch, neben
ıhydrochinon, beim Erhitzen von Chinon mit conc. Bromwasserstoffsäure (WICHEL-
12, 1504). Beim Behandeln von Bromchinon mit Bromwasserstoffsäure (Siedep.:
; Chinon und Brom (SARAUW, *A.* 209, 107). — Lange Nadeln (aus siedendem
Körner (aus Benzol). Schmelzp.: 186° (B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol,
ıd Eisessig, etwas weniger in Ligroïn, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Kaum löslich
Wasser, leicht in heifsem. Wird beim Erwärmen mit Alkalien nicht verändert.
im Behandeln mit Bromwasser Dibromchinon.

ibromhydrochinon $OH.C_6H_3Br.OBr$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer
nlösung von Chinon mit (1 Mol.) Brom, gelöst in $CHCl_3$ (SARAUW). — Schwefel-
leln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$,
Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn. Zersetzt sich beim Aufbe-
Wird von kaltem Wasser langsam, schneller beim raschen Erhitzen mit Wasser,
HBr_3 und Bromchinon. Wandelt sich allmählich in gewöhnliches Dibromhydro-
ı.

ıyläther $C_7H_6Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.OCH_3$. *Bildung.* Beim Bromiren von
ıonmethyläther (BENEDIKT, *M.* 1, 368). — Wird von Bromwasser in Dibrom-
ergeführt.

ıthyläther $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von
ine kochende Lösung von Hydrochinondimethyläther in Eisessig (HABERMANN,
36). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 142°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich
lem Eisessig, weniger in Alkohol und Aether.

romhydrochinon $C_6H_3Br_3O_2 = C_6HBr_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Hydrochinon
ı, in Gegenwart von Eisessig; entsteht, neben Tetrabromhydrochinon, beim Be-
on Dibromchinon mit conc. Bromwasserstoffsäure oder von Chinon mit (2 Mol.)
Gegenwart von Eisessig) (SARAUW, *A.* 209, 116). — Seideglänzende Nadeln.
: 136°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem (Trennung
bromhydrochinon). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und
etwas schwieriger in Ligroïn. Die aus $CHCl_3$ ausgeschiedenen Krystalle sind
ıhaltig. Wird von Eisenchlorid zu Tribromchinon oxydirt.

abromhydrochinon $C_6H_2Br_4O_2 = C_6Br_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von,
l vertheiltem, Bromanil $C_6Br_4O_2$ mit SO_2 (STENHOUSE, *A.* 91, 310) oder zweck-
ırch Digeriren von Bromanil mit Jodwasserstoffsäure und weifsem Phosphor
SE, *A. Spl.* 8, 20). Entsteht auch, neben wenig Tribromhydrochinon, bei der
g von conc. Bromwasserstoffsäure auf Tribromchinon und beim Behandeln von
ıon, in eisessigsaurer Lösung, mit Brom, in der Kälte (SARAUW, *A.* 209, 122). —
ng. Man erwärmt eine eisessigsaure Lösung von Bromanil mit conc. Bromwasserstoffsäure

(SARAUW). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 244° (SARAUW). Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Eisenchlorid zu Bromanil oxydirt.

Dichlordibromhydrochinon $C_6Cl_2Br_2(OH)_2$. *Bildung.* Aus Dichlordibromchinon und Zinnchlorür (KRAUSE, *B.* 12, 54). — Breite, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Trichlorbromhydrochinon $C_6BrCl_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Digeriren von Trichlorbromchinon mit Jodwasserstoffsäure und weifsem Phosphor (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 21 — Lange Prismen. Sehr löslich in Alkohol.

Nitrohydrochinon $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$.

Methyläther $C_7H_7NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2)(OCH_3)$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Hydrochinonmethyläther mit rother Salpetersäure, in ätherischer Lösung (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 369). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 83°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dimethyläther $C_8H_9NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Man übergiefst Hydrochinondimethyläther mit Wasser von 40—50°, fügt $^1/_{10}$—$^1/_8$ Vol. gewöhnliche Salpetersäure hinzu und schüttelt (HABERMANN, *B.* 11, 1037). — Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Hydrochinondimethyläther in 4—5 Thln. Eisessig allmählich mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 253). — Goldgelbe Nadeln (aus 50procentigem Weingeist). Schmelzp.: 71,5° (M.). Sublimirt in mikroskopischen Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Weingeist (von 50%). Chlor wirkt auf eine 50° warme eisessigsaure Lösung des Aethers ein und liefert Krystalle von Trichlornitrohydrochinondimethyläther (?).

Aethyläther $C_8H_9NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (W., B.). — Hochgelbe Nadeln. Schmelzp.: 83°.

Diäthyläther $C_{10}H_{13}NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man löst Hydrochinondiäthyläther in 4—5 Thln. Eisessig und setzt allmählich ein gleiches Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) hinzu (NIETZKI, *B.* 12, 39). — Goldgelbe, lange Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 49°.

Dipropionat $C_{12}H_{13}NO_6 = C_6H_3(NO_2)(C_3H_5O_2)_2$. *Bildung.* Durch Auflösen von Hydrochinondipropionat in rauchender Salpetersäure (HESSE, *A.* 200, 247). — Blassgelbe Blätter (aus kochendem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und starkem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Färbt sich mit Natronlauge roth.

Dinitrohydrochinon $C_6H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. 1. Gewöhnliches Dinitrohydrochinon $C_6H_4N_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitroarbutin mit verd. Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 118, 293). Beim Auflösen von Dinitrohydrochinondiacetat in kalter verdünnter Natronlauge (NIETZKI, *B.* 11, 470). — Goldglänzende, flache Nadeln oder Blättchen. Schmilzt unter Bräunung bei 135—136°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkalien ist tief veilchenfarbig. Die ammoniakalische Lösung wird beim Kochen, unter Ammoniakverlust, purpurroth und hinterlässt beim Verdunsten metallgrüne Krystalle. Färbt die Haut intensiv carminroth. — $Ba.C_6H_2N_2O_6$. Feine, schwarze Nadeln. In Wasser äufserst schwer löslich.

Methyläther $C_7H_6N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)$. *Darstellung.* Wie bei Mononitrohydrochinonmethyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 370). Bleibt bei der Destillation des Produktes mit Wasser, weil nicht flüchtig, zurück. — Trübgrünliche, flache Nadeln. Schmelzp.: 102°. Das Kaliumsalz bildet lange, lebhaft grünglänzende Nadeln.

Dimethyläther $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Salpetersäure (HABERMANN, *B.* 11, 1037). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

Aethyläther $C_8H_8N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (W., B.). — Bräunlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 71°.

Diäthyläther $C_{10}H_{12}N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondiäthyläther mit conc. Salpetersäure entstehen zwei Dinitroäther, die sich durch ungleiche Löslichkeit in Alkohol auszeichnen (NIETZKI, *B.* 11, 1448; 12, 41).

α-Diäthyläther. Citronengelbe Blättchen. Schmelzp.: 176°. In Alkohol schwerer löslich als der *β*-Aether.

β-Diäthyläther. Schmelzp.: 130°.

Diacetat $C_{10}H_8N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Hydrochinondiacetat in kalter, rauchender Salpetersäure (NIETZKI, *B.* 11, 470). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°; 94° (HESSE, *A.* 200, 245). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und starkem Alkohol. Wird schon durch kalte, verdünnte Natronlauge versei

nitrohydrochinon. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitro-p-Phenylendia-atronlauge (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1532). — Gelb, undeutlich krystal-hr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Salze sind meist leicht löslich.

rohydrochinon $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. **Dimethyläther** $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3$ *Bildung.* Beim Eintragen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondi-r in ein gut gekühltes Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. efelsäure (HABERMANN, *B.* 11, 1038). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). 100—101°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem

yläther $C_{10}H_{11}N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Wie der Methyl-le isomeren Dinitrohydrochinonäthyläther gehen beim Nitriren in denselben Trinitro-diäthyläther über (NIETZKI, *B.* 11, 1448). — Lange, hell strohgelbe Nadeln 133°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 120°, rbindung $C_8H_{10}N_4O_6 = (OC_2H_5).C_6H(NO_2)_2(NH_2)_2$ (?) über, die aus Eisessig rothen Blättchen krystallisirt, bei etwa 245° schmilzt und in Alkohol fast un-Kocht man den Körper $C_8H_{10}N_4O_6$ mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak, er alkalischen Lösung wird durch Säuren ein Körper $C_8H_8N_2O_7 = (OC_2H_5).$ $OH)_2$ (?) gefällt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, violett len Nadeln und schmilzt bei 143° unter schwacher Verpuffung. Er löst sich Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien.

ohydrochinon $NH_2.C_6H_3(OH)_2$. **Dimethyläther** $C_8H_{11}NO_2 = (CH_3O)_2.C_6H_3$ *ildung.* Durch Reduktion von Nitrohydrochinondimethyläther (MAGATTI, *B.* HLHÄUSER, *A.* 207, 254). — Grünliche, atlasglänzende Schuppen (aus Ligroïn). 81° (MÜHLHÄUSER). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270° (MAGATTI). icht löslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht in heißem okol. Liefert mit salpetriger Säure Pyrogalloldimethyläther (?). — $C_8H_{11}NO_2$. e, dünne, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol ER).

läther $C_8H_{11}NO_2 = (C_2H_5O).C_6H_3(NH_2)(OH)$. *Darstellung.* Durch Reduktion drochinonäthyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 370). — $C_8H_{11}NO_2.HCl$. Große, rystalle.

dohydrochinon $(OH)_2.C_6H_2(NH_2)_2$. **Dimethyläther** $C_8H_{12}N_2O_2 = (CH_3O)_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei 8-tägigem Digeriren einer en Lösung von Dinitrohydrochinondimethyläther mit Zinn und Salzsäure bei F, *B.* 13, 1676). — Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, 9° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. it bei 100° getrocknet, entspricht es der Formel $C_8H_{12}N_2O_2.HCl$.

erivate des Hydrochinons. 1. **Azohydrochinonäthyläther** $C_{20}H_{26}N_2O_4$ $)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitrohydrochinon-r mit alkoholischem Kali und Zinkstaub, neben einem farblosen Hydrazoderivat, n der Luft rasch in die Azoverbindung übergeht. Erwärmt man das Gemenge md Hydrazoverbindung mit verdünnter Salzsäure, so geht die Hydrazoverbin-sung, weil sie sich in eine isomere Base $C_{20}H_{28}N_2O_4$ umwandelt (ganz ebenso zobenzol in Benzidin übergeht) (NIETZKI, *B.* 12, 39). — Rothe Blätter (aus Schmelzp.: 128°. Destillirt grösstentheils unzersetzt. Unlöslich in Wasser, h in heißem Alkohol, äußerst leicht in Aether und Benzol. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit tief violetter Farbe.

$C_{20}H_{28}N_2O_4 = {(NH_2) \atop (OC_2H_5)_2} > C_6H_2.C_6H_2 < {NH_2 \atop (OC_2H_5)_2}$. *Bildung.* Beim Erwärmen overbindung (aus Dinitrohydrochinondiäthyläther) (s. Azohydrochinonäthyläther) ıre (NIETZKI). — Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 129°. Die Lösung giebt mit Oxydationsmitteln einen dunkelbraunen Niederschlag. — $.(HCl)_2$. Sehr dünne Nadeln. — $C_{20}H_{28}N_2O_4.(HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer r.

indung $C_{10}H_{13}N_3O_2$. *Bildung.* β-Dinitrohydrochinondiäthyläther wird in das Di-at übergeführt und Letzteres mit salpetriger Säure behandelt. $C_6H_2(NH_2)_2(OC_2H_5)_2$ $= C_{10}H_{13}N_3O_2 + 2H_2O$ (NIETZKI, *B.* 12, 41). — Breite Nadeln (aus Eisessig). 233°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich ißem Alkohol und in Eisessig. Kaum basisch. Löst sich sehr leicht in Alkalien.

ydrochinon $C_6H_6S = C_6H_4(SH)_2$. *Bildung.* Aus p-Benzoldisulfonsäurechlorid und Salzsäure (KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, 450). — Sechsseitige Blättchen. 98°. Oxydirt sich allmählich an der Luft. — Die Bleiverbindung ist ein r Niederschlag.

Hydrochinonschwefelsäure $C_6H_6SO_5$ = OH.C_6H_4.O.SO_2.OH. *Bildung.* Schütteln einer Lösung von Hydrochinonkalium mit Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ entsteht Salz OH.C_6H_4.SO_4K. Es krystallisirt in rhombischen Tafeln (BAUMANN, *B.* 11, 1!

Dihydrochinonsulfonsäure $C_{12}H_{10}SO_9$. *Bildung.* Beim Auflösen von I chinon in rauchender Schwefelsäure (HESSE, *A.* 110, 201). — Ba$(C_{12}H_{15}SO_9)_2$ + 6H_2O. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig in absolutem Alkohol. Reducirt Silber

Dihydrochinondisulfonsäure $C_{12}H_{14}S_2O_{11}$. *Bildung.* Man bringt fein ger Hydrochinon und Schwefelsäureanhydrid unter eine Glasglocke (HESSE, *A.* 114, 3 Krystallisirt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. R Silberlösung. — K.$C_{12}H_{13}S_2O_{11}$. Monokline Prismen. Leicht löslich in Wasser und in l dem Alkohol. Reagirt neutral. — Das Baryum- und Bleisalz sind in Wasser löslich

Trichlorhydrochinonsulfonsäure $C_6H_3Cl_3SO_5$ = $(OH)_2C_6Cl_3.SO_3H$. *Bi* Das Kaliumsalz entsteht, neben euthiochronsaurem Kalium, beim Auflösen von T chinon in einer erwärmten Lösung von Kaliumsulfit. Beim Erkalten scheidet si trichlorhydrochinonsaure Salz zunächst aus (GRAEBE, *A.* 146, 55). — Zerfließlich Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid blau — K.$C_6H_2Cl_3SO_5$ + H_2O. Mikroskopische Krystalle. In heißem Wasser sehr löslich weniger in kaltem. Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure l Niederschlag. Reducirt Silberlösung. Geht bei längerem Stehen mit Aetzkali, an der l Chlordioxychinonsulfonsäuresalz $C_6Cl(OK)_2(SO_3K)O_2$ über.

Chlordioxychinonsulfonsäure $C_6H_3ClSO_7$ = $(OH)_2C_6Cl(SO_3H)O_2$. *Bildu* Kaliumsalzes s. Trichlorhydrochinonsulfonsäure (GRAEBE). — $C_6Cl(OK)_2(SO_3K)O_2$ + Rothe Nadeln. Sehr löslich in Wasser, weniger in alkalischer Flüssigkeit, unlöslich in Alkoho mit Chlorcalcium einen in Wasser unlöslichen, rothvioletten Niederschlag. Fügt man zu ei Lösung des Kaliumsalzes Salzsäure, so scheidet sich das saure Kaliumsalz $C_6Cl(OH)_2$S in gelben Blättchen aus. Dasselbe ist in salzsäurehaltigem Wasser viel weniger löslich reinem, reagirt stark sauer und ist (bei 120° getrocknet) wasserfrei. Durch Zinn und S entsteht aus beiden Kaliumsalzen ein farbloses Salz $[C_6Cl(OH)_4.SO_3K?]$, das durch O wieder in das saure Salz der Chlordioxchinonsulfonsäure übergeht.

Hydrochinondisulfonsäuren $C_6H_6S_2O_8$ = $(OH)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. 1. α-Säur *dung.* Beim Uebergießen von Chinasäure mit rauchender Schwefelsäure (HESSE 195). $C_7H_{12}O_6 + 2SO_3 = C_6H_6S_2O_8 + CO + 3H_2O$. — Syrup, leicht löslich in und Alkohol, unlöslich in Aether. Zweibasische Säure. Bildet nur neutrale Sal in Wasser löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung und r Silberlösung. Beim Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure entsteht Cl $C_{14}H_8O_4$ (BAEYER, CARO, *B.* 7, 973). — $K_2.C_6H_4S_2O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen, leicht l Wasser, wenig in Weingeist. — Ca.Ā + $3H_2O$. — Ba.Ā + $4H_2O$. Monokline Prismen. schwer löslich in kaltem Wasser oder Weingeist. — Pb.Ā + $Pb(OH)_2$. *Bildung.* Bei des Baryumsalzes mit Bleizucker. — Fast unlöslich in Wasser und Essigsäure.

2. β-Säure. *Bildung.* Beim Erhitzen von thiochronsaurem Kalium mit Wa auf 130—140°. $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4 + 3H_2O = C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 3KHSO_4$ (C *A.* 146, 43). — Dicke Tafeln. Zerfließt an der Luft. Leicht löslich in Alkohol löslich in Aether. Färbt sich mit Eisenchlorid blau. Giebt beim Erhitzen mi säure und Schwefelsäure Chinizarin. — $K_2.C_6H_4S_2O_8 + 4H_2O$. Säulen. Sehr l heißem Wasser, viel weniger in kaltem. Wird von $BaCl_2$ nicht gefällt, giebt aber mit B einen in Wasser unlöslichen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. — Das Calci ist in Wasser äußerst leicht löslich.

Hydrochinondimethylätherdisulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_8$ = $(CH_3O)_2.C_6H_2$(*Darstellung.* Durch Erwärmen von Hydrochinondimethyläther mit überschüssigem Vitr 125° (KARIOF, *B.* 13, 1673). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, u in Aether. Zerfließt an der Luft. Die Salze werden durch Eisenchlorid tief vic gefärbt. Die Salze sind leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. — $C_8H_8S_2O_8$ (bei 100° im Vacuum getrocknet). Große Prismen. — K_2.Ā (bei 100° im getrocknet). Große Tafeln. — Ba.Ā (bei 100° im Vacuum getrocknet). Amorph. — Zn.Ā (b Seideglänzende Nadeln. — Das Bleisalz ist ein amorphes, in Wasser schwer lösliches

Dichlorhydrochinondisulfonsäure $C_6H_4Cl_2S_2O_8$ = $(OH)_2C_6Cl_2(SO_3H)_2$. *B* Beim Eintragen von Chloranil $C_6Cl_4O_2$ in eine verdünnte Lösung von Kaliun (HESSE, *A.* 114, 324; GREIFF, *J.* 1863, 392). $C_6Cl_4O_2 + 3KHSO_3 + H_2O = C_6H_2Cl_2$ + 2HCl + $HKSO_4$. — Die freie Säure zersetzt sich beim Eindampfen. Die Sä ihre löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. Beim Koc Alkalien nehmen die Salze Sauerstoff aus der Luft auf und gehen in euthiochr Salze über. $K_2.C_6H_2Cl_2S_2O_8 + 2KHO + O = C_6S_2O_{10}K_4 + 2HCl + H_2O$ (GRA 146, 40).

e: Hesse. — $(NH_4)_2.C_6H_2Cl_2S_2O_8 + 2H_2O$. Blättchen und Nadeln. Wenig löslich Wasser, leicht in kochendem Wasser und in kochendem Alkohol. — $K_2.C_6H_2Cl_2S_2O_8$ Schuppen oder rhombische Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Das ;alz ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und fast unlöslich in Alkohol. — $_2O_8 + Pb(OH)_2$ (bei 110°). Blassgelber, amorpher Niederschlag, leicht löslich in

chronsäure $C_6H_6S_5O_{17} = OH.C_6(SO_4H)(SO_3H)_4$. *Bildung.* Beim Eintragen ·anil in eine concentrirte Lösung von Kaliumdisulfit (Hesse, *A.* 114, 313), oder siger in Kaliumsulfit (Graebe, *A.* 146, 40), weil dann weniger Dichlorhydro- ·onsäuresalz daneben entsteht. $C_6Cl_4O_2 + 5K_2SO_3 + H_2O = C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4$ KHO. Man trennt beide Salze durch Schlämmen, da das thiochronsaure schwerer als das Dichlorhydrochinonsalz ist, krystallisirt aus Wasser um und t Alkohol aus. — $C_6HS_5O_{17}.K_5 + 4H_2O$. Gelbe, rhombische Prismen. Leicht kochendem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol. Verliert bei 130° Wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt. Reducirt Silberlösung. n Erhitzen mit Wasser auf 130—140°, beim Kochen mit Salzsäure oder mit ı und beim Behandeln mit Natriumamalgam und Salzsäure in Hydrochinon- uresalz über. Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge entsteht euthio- es Alkali. Beim Fällen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ entsteht ein gelber Nieder- ıes basischen Salzes, das sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

ıiochronsäure (Dioxychinondisulfonsäure) $C_6H_4S_2O_{10} = (OH)_2.C_6(SO_3H)_2O_2$. . Beim Kochen von thiochronsaurem oder dichlorhydrochinondisulfonsaurem it Kalilauge. I. $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4 + 2KHO = C_6(OK)_2(SO_3K)_2O_2 + 3KHSO_3$. $Cl_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 2KHO + O = C_6(OK)_2(SO_3K)_2O_2 + 2HCl + H_2O$ (Hesse, *A.* Greiff, *J.* 1863, 392; Graebe, *A.* 146, 46). — Lange, gelbe, zerfliefsliche Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (Graebe), kaum löslich in [Hesse]. — $Na_4.C_6S_2O_{10} + H_2O$ (bei 150°). *Bildung.* Durch Kochen von thiochron- dium mit Natronlauge (Greiff). — $K_4.C_6S_2O_{10} + 2H_2O$. Citronengelbe, mikroskopische Leicht löslich in Wasser, daraus durch Aetzkali fällbar. Unlöslich in Alkohol. Ver- 130—170° $1H_2O$. Wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Giebt mit Ca-, Ba- lzen gelbe Niederschläge. — $C_6(OH)(OK)(SO_3K)_2O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Ver- :r wässrigen Lösung des Tetrakaliumsalzes mit wenig Salz-, Essig- oder Salpetersäure — Kleine, orangerothe, vierseitige Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser. — $_0 + 4H_2O$. Ochergelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure. S_2O_{10}. Amorpher, ochergelber Niederschlag.

roeuthiochronsäure $C_6H_6S_2O_{10} = (OH)_4C_6(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen ochronsaurem Kalium mit Zinn und Salzsäure entsteht hydroeuthiochronsaures Graebe, *A.* 146, 50). — $Na_2.C_6H_4S_2O_{10} + 2H_2O$. Säulen. — $K_2.C_6H_4S_2O_{10} + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. Die Lösungen werden an rasch roth, indem saure Salze der Euthiochronsäure entstehen. Bei Gegenwart von entstehen neutrale euthiochronsaure Salze. Wird durch Eisenchlorid dunkelbraunroth Reducirt Silberlösung augenblicklich.

phenolderivate unbekannter Constitution.

ndinitrooxyphenol $C_6H_3BrN_2O_6 = C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Er- ·on Bromdinitrophenylendiamin mit Kalilauge (Körner, *J.* 1875, 354). — Grofse, ıe Tafeln. Sehr leicht löslich in Aether. Starke Säure. — Das Monokalium- :t lange, citronengelbe Nadeln; das Dikaliumsalz hell pomeranzengelbe Nadeln.

:ybenzolsulfonsäure $(OH)_2.C_6H_3(SO_3H) + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen enoldisulfonsäure mit Aetzkali auf 240° (Senhofer, *J.* 1879, 749). — Nadeln sser). Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $K.C_6H_5SO_5 + 2H_2O$. Lange Ist bei 100° wasserfrei; schmilzt bei 280°. — $Ba.A_2 + 7H_2O$. Leicht lösliche, rhom- ·eln. — $Zn.\bar{A}_2 + 27H_2O$. Grofse Prismen; verliert bei 100° $16H_2O$ und weitere $6H_2O$ — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange, dünne Blättchen; leicht löslich. Verliert bei 120° $6H_2O$.

ramidodithiophenol $C_6H_6ClNS_2 = C_6H_2Cl(NH_2)(SH)_2(SH:SH:Cl:NH_2 =$ ı (?). *Bildung.* Bei der Reduktion des Chlorids der m-Chlornitrobenzoldisul- mit Zinn und Salzsäure (Allert, *B.* 14, 1436). — Das salzsaure Salz bildet ·ene Krystallwarzen. Es reagirt nicht mit Ameisensäure, enthält daher wohl -Gruppe neben der Amidogruppe gelagert.

le $C_7H_8O_2$.

ıobrenzkatechin $CH_3.C_6H_3(OH)_2(CH_3:OH:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim von Kreosol $CH_3.C_6H_3(OCH_3)(OH)$ mit Jodwasserstoffsäure (H. Müller, *J.* 1864, der trockenen Destillation von α-Homoprotokatechusäure $CH_2.C_6H_3(OH)_2(CO_2H)$

(TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 210). — Syrup. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslic Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Reducirt Silbernitrat und FEHLING'sche Lö schon in der Kälte. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die auf Zusatz wenig Ammoniak oder Soda in Rothviolett übergeht.

Methyläther (Kreosol) $C_8H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH(CH_3:OCH_3:OH = 1:3$ *Bildung.* Bei der trockenen Destillation des Buchenholzes (daher im Buchenholzkreo und des Guajakharzes (HLASIWETZ, *A.* 106, 339). Beim Glühen von α-Homovanil säure $(OH).C_6H_3(OCH_3).CH_2.CO_2H$ mit Kalk (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 206). — *D stellung.* Die bei etwa 219—220° siedenden Antheile des Buchenholzkreosotes werden in Ae gelöst und mit einer sehr conc. alkoholischen Kalilösung versetzt. Das ausgeschiedene Kali zerlegt man mit verd. Schwefelsäure (HLASIWETZ). — Schwach aromatisch riechendes Ö Siedep.: 219—220°. Spec. Gew. = 1,0894 bei 13° (H.). Siedet bei Luftabschluss un setzt. Wenig löslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aeth Benzol, $CHCl_3$, Eisessig. Verhält sich gegen Eisenchlorid wie Guajakol. Liefert n rauchender Jodwasserstoffsäure oder beim Schmelzen mit Kali Homobrenzkatechin (TI MANN, KOPPE, *B.* 14, 2025). Giebt mit PCl_5 p-Chlor-m-Kresolmethyläther.

Verbindungen mit Basen: HLASIWETZ. — Die Ammoniakverbindung kryst lisirt, ist aber sehr unbeständig. — $K.C_8H_9O_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser u Alkohol, weniger in Aether. — $K.C_8H_9O_2.C_8H_{10}O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Kali in Kreosol. — Dünne Prismen oder Schuppen, von gleicher Löslichkeit in Alkohol und Aet wie das neutrale Salz. Beim Auflösen in Wasser tritt Abscheidung von freiem Kreosol ein. — $(C_8H_9O_2)_2Ba + 3H_2O$. Kleine Schuppen.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_3(OCH_3)_2$. *Vorkommen.* Im Buchenh kreosot (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 8, 1137). — *Darstellung.* Aus Kreosolkalium Jodmethyl und Holzgeist (TIEMANN, MENDELSOHN). — Flüssig. Siedep.: 214—218°. Unl lich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von Kaliumpermanga lösung in Protokatechudimethylsäure $C_6H_3(OCH_3)_2.CO_2H$ übergeführt.

Methyläthyläther (Aethylkreosol) $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_7H_6.OC_2H_5$. *Bild* Aus Kreosolkalium und Jodäthyl (HLASIWETZ, *A.* 106, 352). — Flüssig.

Methylätheracetat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_7H_6.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Kochen Kreosol mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 58). — Flüssig. Sied 246—248°. Wird durch verdünnte Kalilauge erst bei längerem Kochen zersetzt. G beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Vanillinsäure $C_6H_3(OCH_3)(OH).CO_2H$ ü (TIEMANN, *B.* 9, 418).

Kreosolsulfonsäure $C_8H_{10}SO_5 = CH_3O.C_6H_2(CH_3)(OH)SO_3H$. *Bildung.* Beim wärmen von Kreosol mit conc. Schwefelsäure auf 60° (BIECHELE, *A.* 151, 109). — E gelber, sehr hygroskopischer Syrup. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wird d Eisenchlorid tiefblau gefärbt (TIEMANN, KOPPE *B.* 14, 2026). — $K.C_8H_9SO_5$. Nadeln, l löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $Ba(C_8H_9SO_5)_2$. Leicht lö in Wasser und Alkohol. — $Pb(C_8H_9SO_5)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. **Orcin** $CH_3.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$ $(CH_3:OH:OH = 1:3:5)$. (LUYNES, *A. ch.* [4 184). *Bildung.* Beim Kochen mehrerer Flechtensäuren mit Alkalien oder bei trocknen Destillation derselben, z. B. Orsellinsäure $(C_8H_8O_4 = C_7H_8O_2 + CO_2)$, Leca säure $(C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_7H_8O_2 + 2CO_2)$ Beim Schmelzen von Aloë mit Aet (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 288). Beim Schmelzen von α-p-Chlortoluolsulfons mit Aetzkali (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 366). — *Darstellung.* Man kocht Erythrin schwach überschüssiger Kalkmilch in einem Kolben mit Steigrohr ½ Stunde lang, fil leitet in das Filtrat CO_2 oder neutralisirt genau mit Schwefelsäure und verdampft im Wa bade fast zur Trockne. Benzol zieht aus dem Rückstande nur Orcin aus und hinterlässt thrit. Durch Schütteln der Benzollösung mit Wasser geht das Orcin in das Wasser über wird durch Verdunsten des Letzteren rein erhalten (STENHOUSE, *A.* 149, 291). — Rohes (kann auch durch Destillation (namentlich im Vacuum—LUYNES) gereinigt werden (LAMPA *A.* 134, 256). — Technische Darstellung des Orcins aus Toluol: VOGT, HENNIN *Bl.* 21, 373.

Quantitative Bestimmungen des Orcins (in den Flechten u. s. w.). Man zu der sehr verdünnten Orcinlösung überschüssiges Bromwasser und ermittelt das ü schüssige Brom durch Jodkaliumlösung. Alles Orcin fällt hierbei als Tribromorcin Der Titer des Bromwassers wird auf reines Orcin gestellt (REYMANN, *B.* 8, 790).

Sechsseitige, monokline Säulen (MILLER; LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48. Schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 58° (HESSE, *A.* 117, 323). Das wasserfreie (schmilzt bei 86° (LAMPARTER). Siedet bei raschem Erhitzen fast unzersetzt bei 287— (DUMAS, *A.* 27, 143). Spec. Gew. = 1,2895 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Sehr l löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig in Chloroform und CS_2, ziemlich lösli

Versetzt man eine conc. Orcinlösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung (oder ıd erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten das Orcin fast vollständig in .deln ab (LAMPARTER). Schmeckt süfs. Färbt sich an der Luft bald roth. Eisenchlorid eine violettschwarze Färbung. Chlorkalk erzeugt eine dunkelrothe die bald gelb wird. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Absorbirt, bei t von NH_3, Sauerstoff und geht in Orceïn über. Bei anhaltender Einwirkung tersäure entsteht Oxalsäure (SCHUNCK, *A.* 54, 270). Mit trocknem Brom wird cin gebildet, mit Bromwasser Pentabromorcin, mit Chlorjod Trijodorcin. tzen mit Zinkstaub auf 400° entstehen Toluol und Kresol $C_7H_7(OH)$ (LUYNES, 80). Beim Behandeln von Orcin mit Chloroform und überschüssigem Alkali 3 Aldehyde $C_8H_8O_3$ und zwei isomere Aldehyde $C_9H_8O_4$; bei Anwendung Mengen Alkali resultirt Homofluoresceïn $C_{23}H_{18}O_5$, dessen feuerrothe Lösung kalischen Flüssigkeit stark grüngelb fluorescirt. (Empfindliche Reaktion auf ·HWARZ, *B.* 13, 543). Orcin und Chlorschwefel: STENHOUSE, *A.* 149, 293.

'onstitution des Orcins ergiebt sich aus dem Verhalten von Orcindimethyläther en Oxydationsmittel.

ıammoniak $C_7H_8O_2.NH_3$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in g von (1 Thl.) Orcin in (4 Thln.) Aether (LUYNES). — Farblose Krystalle. Sehr leicht Alkohol, sehr wenig in Aether. Die Krystalle verändern sich nicht im Vacuum oder :n Sauerstoffe. An der Luft ziehen sie Feuchtigkeit und Sauerstoff an und gehen in r. — $C_7H_6O_2.Pb + PbO$. Beim Fällen von Orcin mit Bleiessig oder mit Ammoniak :rat (DUMAS).

nsaures Orcin $C_7H_8O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Krystalle. Löslich in Alkohol ·. Zerfliefst an der Luft. Wird durch Benzol in seine Componenten zerlegt (LUYNES, 03).

yläther $C_8H_{10}O_2 = C_7H_7O.(OCH_3)$. *Darstellung.* Siehe den Dimethyläther. Die Lösung, welche Orcin und Orcinmethyläther enthält, wird mit H_2SO_4 angesäuert und ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, entfernt aus dem Rückstande, durch ser, das meiste Orcin und destillirt (TIEMANN, STRENG, *B.* 14, 2001; vrgl. LUYNES, 1867, 561). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 273°. Wenig löslich in Wasser, leicht l, Aether und Benzol. Färbt sich an der Luft rasch braunroth.

thyläther $C_9H_{12}O_2 = (CH_3O)_2C_6H_3(CH_3)$. *Darstellung.* Man kocht 6 Stunden emenge von 1 Thl. wasserfreiem Orcin, 1 Thl. KOH, 3 Thln. Methyljodid und Holz- ünnt dann mit Wasser und destillirt den Holzgeist ab. Der Rückstand wird mit esäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit r Kalilauge, wodurch das freie Orcin und der Orcinmonoäthyläther entfernt werden STRENG). — Hellgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 244°. Fast unlöslich in Wasser, ich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ xylbenzoësäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$.

ethylorcinäther $C_{10}H_{14}O_2 = C_7H_5(CH_3)_3O_2$ (?). *Bildung.* Aus Orcin und igem Jodmethyl und Kali bei 240° (LUYNES, LIONET). — Flüssig. Siedet un- i 250°. Konnte nicht wieder in Orcin und Holzgeist zerlegt werden.

yläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_7O(OC_2H_5)$. Flüssig (L., L.).

ıyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_7H_6(OC_2H_5)_2$. Syrup. Siedep.: 240—250° (L., L.).

hyläther $C_{13}H_{20}O_2 = C_7H_5(C_2H_5)_3O_2$ (?). Flüssig. Siedep.: 265° (L., L.).

ıyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_7H_7O(OC_5H_{11})$. Nadeln (L., L.).

amyläther $C_{17}H_{28}O_2 = C_7H_6(OC_5H_{11})_2$. Syrup (L., L.).

›amyläther $C_{22}H_{38}O_2 = C_7H_5(C_5H_{11})_3O_2$ (?) (L., L.).

ıtat $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und Chloracety (LUYNES). . Schmelzp.: 25°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

tyrat $C_{15}H_{20}O_4 = C_7H_6(C_4H_7O_2)_2$. Flüssig (LUYNES).

ırat $C_{43}H_{76}O_4 = C_7H_6(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (?). *Bildung.* Aus Orcin und Stearinsäure BERTHELOT, *A.* 112, 363). — Wachsartig.

.diglykolsäure $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3.C_6H_3.(OCH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Er- nes Gemisches von 62 g Orcin, 100 g Chloressigsäure und 540 g Natronlauge (SAARBACH, *J. pr.* (2) 21, 162). — Krystallisirt aus heifsem Wasser in Flocken, ikroskopischen Nadeln bestehen. Schmelzp.: 216—217°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen ıen gelben, flockigen Niederschlag. Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure itroorcyldiglykolsäure. — $Na_2.C_{11}H_{10}O_6 + 3H_2O$. Warzen, äufserst löslich in Wasser, er in Alkohol. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln, wenig löslich in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A}$ Dünne Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

ylester $C_{15}H_{20}O_6 = C_{11}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* **Beim Behandeln einer alko-**

holischen Lösung der Säure mit HCl. — Flockige Krystallmasse, aus kleinen Nad stehend. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und . Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ölig gefällt.

Amid $C_{11}H_{10}O_4(NH_2)_2$. Scheidet sich in körnigen Blättchen ab, wenn der ester mit conc. wässrigem Ammoniak überschichtet wird. — Verbindet sich mit Sal

Nitroorcyldiglykolsäure $C_{11}H_{11}NO_8 = C_{11}H_{11}(NO_2)O_6$. *Bildung.* Entst 2 Modifikationen beim Eintragen von 1 Thl. Orcyldiglykolsäure in 5 Thle. er Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12). Beim Verdünnen des Produktes mit Wasser sc sich die α-Säure ab. Das Filtrat liefert beim Eindampfen und Stehen im Exs Krystalle der β-Säure (SAARBACH).

1. α-Säure. Hellrothes Krystallpulver. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Al und Aether.

2. β-Säure. Farblose, monokline Täfelchen (aus Alkohol).

Orcin-o-Carbonat $C_{15}H_{12}O_4 = CO_4(C_6H_3.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln Orcin mit festem Kali und Chlorameisensäureester entsteht ein Oel [vermuthlich der D bonäthylester $CH_3.C_6H_3(CO_3.C_2H_5)_2$], das bei der Destillation o-Carbonat liefert. $C_6H_3(O.CO_2C_2H_5)_2 = (CH_3.C_6H_3)_2.CO_4 + 2(C_2H_5)_2CO_3 + CO_2$ (BENDER, *B.* 13, 70 Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Schwer löslich in abso Alkohol.

Orcindibenzoat $C_{21}H_{16}O_4 = C_7H_6(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und (benzoyl (LUYNES). — Nadeln. Schmelzp.: 40°. Sehr leicht löslich in Alkohol und A

Trichlororcin $C_7H_5Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von über Orcin (SCHUNCK, *A.* 54, 271); beim Behandeln von Orcin mit Salzsäure und K chlorat in der Wärme (LUYNES). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 59°

Nach STENHOUSE (*A.* 163, 175) entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure und K chlorat nur Pentachlororcin. Letzteres geht beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Trichlororcin über, das aus Wasser in langen Nadeln krystallisirt u 123° schmilzt. Es destillirt, selbst im Vacuum, nicht ohne Zersetzung. Verflüchtig mit Wasserdämpfen. Mäfsig löslich in heifsem Wasser und in CS_2, ziemlich lös Ligroïn, leichter in Benzol, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Geht beim E mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° in Orcin über. Wird von einer schen Lösung von rothem Blutlaugensalz in ein Oxychinon $C_7H_4Cl_2O_3$ übergeführt

Dichloroxytoluchinon (?) $C_7H_4Cl_2O_3 = CH_3.C_6Cl_2(OH).O_2$. *Bildung.* Bei handeln von Trichlororcin mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (HOUSE, GROVES, *B.* 13, 1306). — Tiefgelbe Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: Schwer löslich in Wasser und CS_2, leicht in Alkohol, Aether und heifsem Benzol. bindet sich direkt mit HCl. Liefert mit SO_2 das farblose Hydrochinon C_7H das sich mit dem Oxychinon zu einem Chinhydron verbindet, welches tiefpurpur Krystalle bildet.

Pentachlororcin $C_7H_3Cl_5O_2 = CH_3.C_6Cl_3(OCl)_2$. *Bildung.* Beim Behandel Orcin mit überschüssigem Chlorhydrat oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (STEN *A.* 163, 175). — *Darstellung.* In 35 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) werden, Abkühlen, abwechselnd 27 Thle. Orcin gelöst in 7 Thln. Salzsäure und 4 Thle. pulv Kaliumchlorat eingetragen. Nach 12—20 Stunden filtrirt man und krystallisirt den Niede aus CS_2 um (STENHOUSE). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 120,5°. Etwas löslich in Alkohol, mäfsig löslich in CS_2 und Benzol, leicht in Aether. Zersetzt sich beim mit Wasser unter Bildung von Trichlororcin. Scheidet aus Jodkalium Jod a giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber (LIEBERMANN, DITTL 169, 265).

Unterchlorigsaures Pentachlororcin $C_7H_3Cl_5O_2.HClO$. *Darstellung.* Man eine Lösung von 5 Thln. Orcin in 4 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 3,5 Thln. allmählich in eine mäfsig starke Lösung von Calciumhypochlorit, lässt 24 Stunden steh krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (STENHOUSE, *A.* 163, 181). — Prismen. Sch 140,5°. Sehr löslich in Aether und Alkohol, mäfsig in Ligroïn, wenig in CS_2. Löst s zersetzt in heifser Salpetersäure. Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor kein Trichlororcin zu entstehen.

Bromorcin $C_7H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_2Br(OH)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und (1 Brom, in Wasser gelöst (LAMPARTER, *A.* 134, 258). — Krystalle. Schmelzp.: 135°. lich löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether.

Dibromorcin $C_7H_6Br_2O_2$. **Methyläther** $C_8H_8Br_2O_2 = CH_3O.C_6HBr_2.(CH$ *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Orcinmethyläther mit Bromwasser (TI STRENG, *B.* 14, 2002). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 146°.

ıyläther $C_9H_{10}Br_2O_2 = (CH_3O)_2.C_6HBr_2(CH_3)$. *Darstellung.* Aus Orcindimethyl- dünntem Alkohol gelöst) und Bromwasser (TIEMANN, STRENG). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in ther und Benzol.

morcin $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3.C_6Br_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und Brom- ler Kälte (STENHOUSE, *A.* 68, 96) oder durch Behandeln mit CS_2 und trocke- (STENHOUSE, GROVES, *A.* 203, 298). — Nadeln (aus schwachem Weingeist). 98° (HESSE, *A.* 117, 313), 103° (LAMPARTER, *A.* 134, 258). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

at $C_{11}H_9Br_3O_4 = C_7H_3Br_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Penta- nit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN, *B.* 11, 1440). — Nadeln. Schmelzp.: 143°.

ɔromorcin $C_7H_3Br_5O_2 = CH_3.C_6Br_3.(OBr)_2$. *Darstellung.* Man giefst allmäh- sung von 1 Thl. Orcin in ein Gemenge von 7 Thln. Brom und 200 Thln. Wasser isirt den Niederschlag aus CS_2 um (STENHOUSE, *A.* 163, 180). — Grofse, blass- line Krystalle (RAMMELSBERG, *A.* 169, 255). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich und Aether, mäfsig löslich in CS_2 und Benzol. Geht beim Behandeln mit ɾer Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Tribromorcin über. Verliert beim ɪf 160° 2 Atome Brom und ebenso beim Fällen mit alkoholischer Silberlösung SN, DITTLER, *A.* 169, 263). Der Rückstand des auf 160° erhitzten Orcins aus $CHCl_3$ in sehr kleinen, hellgelben Nadeln und entspricht der Formel ?). Beim Kochen von Pentabromorcin mit Ameisensäure entsteht Tribrom- Kochen mit Essigsäureanhydrid Tribromorcindiacetat (CLAASSEN, *B.* 11, 1440).

ordibromorcin $C_7H_3Cl_3Br_2O_2$: STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1308.

ɔin $C_7H_7JO_2 = CH_3.C_6H_2J(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung) Orcin in (6 Thln.) Aether mit (2 Thln.) Jod und Bleioxyd (STENHOUSE, *A.* — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 80,5°. Wenig löslich in CS_2 und kaltem ɔht in heifsem, in Aether und in heifsem Alkohol, weniger in Benzol und in ɡroïn. Zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen ɪrsäure.

.orcin $C_7H_5J_3O_2 = CH_3.C_6J_3(OH)_2$. *Bildung.* Man trägt Chlorjod in über- Orcin, gelöst in viel Wasser, ein und krystallisirt den Niedserchlag aus CS_2 ıOUSE, *A.* 134, 212). — Breite, bräunliche Tafeln. Ziemlich löslich in Alkohol, löslich in CS_2 und noch leichter in Aether. Löst sich unter Zersetzung in lkalien.

·osoorcin $C_7H_6N_2O_4 = CH_3.C_6H(NO)_2.(OH)_2$. *Darstellung.* Man giefst allmäh- le. salpetrige Säurelösung (gebildet durch Auffangen der Dämpfe aus 200 g Salpeter- Gew. = 1,3) und arseniger Säure in 250 g conc. Schwefelsäure) in eine Lösung ı. Orcin in 2000 Thln. Wasser. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, über- it dem 10—15 fachen Gewicht Weingeist und setzt vorsichtig alkoholisches Ammoniak Ueberschusse hinzu. Das gebildete Ammoniaksalz wird abgepresst und durch verdünnte re, in der Kälte, zerlegt (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 353). — Gelbliches Krystall- ırbt sich bei 110° dunkel, ohne zu schmelzen. Wird von Salpetersäure in Di- übergeführt. — Verbindet sich mit Basen. Die Salze der Alkalien sind grün, :h, in Wasser löslich, wenig in Alkohol. Die Salze der Erden sind braune, iederschläge.

ɔrcine $C_7H_7NO_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Säure haltender Salpetersäure auf Orcin entstehen zwei isomere Nitroorcine, r Azoverbindung (WESELSKY, *B.* 7, 441). — *Darstellung.* Man verfährt wie stellung von Diazoresorcin (S. 1327). Das ätherische Filtrat von der Azoverbindung ɪt und der Rückstand mit Wasser gekocht. Hierbei verflüchtigt sich α-Nitroorcin, ı durch Sublimation reinigt.

:roorcin. Feine, orangegelbe Nadeln. Sublimirt in langen, goldglänzenden ichmelzp.: 120°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol r. — Das neutrale Baryumsalz bildet bronzefarbige Nadeln. — Das saure Salz Ba wird durch Behandeln des neutralen Salzes mit CO_2 erhalten. — Grünlichbraune, nde Täfelchen.

:roorcin $C_7H_7NO_4 + H_2O$. Dunkelcitronengelbe, feine Nadeln (aus wässerigem Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in Weingeist und Aether. — $C_7H_5NO_4.Ba$ Dunkelrothe, krümelige Krystalle. Geht beim Behandeln mit CO_2 in das saure $NO_4)_2Ba + 8H_2O$ über, das in goldglänzenden Prismen krystallisirt.

ʼläther $C_9H_{11}NO_4 = C_7H_5(NO_2).(C_2H_5O).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Orcinäthyläther mit rother, rauchender Salpetersäure ent-

stehen zwei isomere Nitroderivate, von denen nur das α-Derivat sich mit Wasserdä verflüchtigt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 371).

1. α-Aether. Feine gelbe Nadeln. Schmelzp.: 54°.

2. β-Aether. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 103°.

Dinitroorcin $C_7H_6N_2O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. 1. α-Dinitroorcin. *Bil* Beim Auflösen von 1 Thl. Dinitrosoorcin in 4 Thln. kaltgehaltener Salpetersäure Gew. = 1,3). Nach 24 Stunden fügt man ein gleiches Volumen Wasser hinzu, lös (gewaschenen) Niederschlag in kaltem Aether. verdunstet den Aether und krystallisir Rückstand aus Alkohol um (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 358). — Tiefgelbe, rhomb Blättchen. Schmelzp.: 164,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, löslich in heißem Benzol, sehr leicht in Aether. Löslich in 18 Thln. Alkohol be fast unlöslich in Ligroïn. Verpufft bei raschem Erhitzen; lässt sich bei vorsichtigem wärmen sublimiren. Wird von heißer conc. Salpetersäure in Trinitroorcin übergeführ $Ba.(C_7H_5N_2O_6)_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. – neutrale Baryumsalz ist roth und in Wasser fast unlöslich.

2. β-Dinitroorcin. *Bildung.* Bei längerem Stehen von mit NO_2 gesättigtem T (LEEDS, *B.* 14, 483). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. (mit Baryt nur ein neutrales Salz.

Verbindung mit p-Toluidin $C_7H_9N.C_7H_6N_2O_6$. Lange, gelbrothe Nadeln; sehr l in Wasser.

Trinitroorcin $C_7H_5N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3.(OH)_2$. *Darstellung.* Man giefst die L von je 6 g Orcin in 6 ccm Wasser von 50°, in kleinen Antheilen, in 40 ccm auf —10° kühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und diese Lösung dann in 120 ccm Schwefel (auf —10° abgekühlt). Nach 15—20 Minuten wird das Ganze in ein Gemenge von 30(Wasser und 400 g Eis geschüttelt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen un (40 Thln.) kochendem Wasser umkrystallisirt (STENHOUSE, *Z.* 1871, 227). — Man löst das in 5—6 Thln. conc. H_2SO_4 bei 100° und zuletzt bei 150°, kühlt ab und setzt allmählich petersäure von 90%, zuletzt rauchende Salpetersäure hinzu (MERZ, ZELLER, *B.* 12, 203 Lange gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem; wird au wässerigen Lösung durch Zusatz einer starken Säure fast vollständig ausgefällt. l löslich in heifsem Benzol, weniger in Aether und CS_2. Schmilzt bei 162° (ST.), bei (MERZ, ZELLER) und zersetzt sich unmittelbar darauf unter schwacher Explosion. mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Wird durch Bleiessig vollständig gefällt. heiße Salpetersäure oxydirt das Trinitroorcin zu Oxalsäure. — $K_2.C_7H_3N_3O_8$. Feine o farbene Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser. Hält bei 120° ½ H_2O (MERZ, ZELLE $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Pb.\bar{A}$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Etwas in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$.

Dimethyläther $C_9H_9N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem S salz und Jodmethyl. — Schmelzp.: 69,5°.

Diäthyläther $C_{11}H_{13}N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3.(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Gelbe N Schmelzp.: 61,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Dibromnitroorcin $C_7H_5Br_2NO_4 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Beim setzen einer ätherischen Lösung von β-Nitroorcin mit Brom (WESELSKY, *B.* 7, 44 Gelbe Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt bei 112° unter Abgabe von Bro $(C_7H_4Br_2NO_4)_2Ba + 2H_2O$. Rothe Nadeln.

Triamidoorcin $C_7H_{11}N_3O_2 = CH_3.C_6(NH_2)_3(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Red von Trinitroorcin mit Zinn- und Salzsäure (STENHOUSE, *A.* 167, 170). — Das sal Salz bildet lange zerfliefsliche Nadeln. Das freie Triamidoorcin geht an der Luft in Amidodiimidoorcin über.

Amidodiimidoorcin $C_7H_9N_3O_2 + 2H_2O = CH_3.C_6(NH_2)(NH)_2(OH)_2 + 2H_2($ *Darstellung.* Man bringt, in kleinen Antheilen, dreiprocentiges Natriumamalgam in eine Lösu 1 Thl. Tinitroorcin in 40—50 Thln. Wasser und schüttelt die farblos gewordene Lösung, blau geworden ist. Dann fügt man überschüssige Salzsäure hinzu und zerlegt das ausgesch salzsaure Salz mit schwach überschüssigem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 167, 167). — I dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol unlöslich in Wasser. Etwas löslich in starkem Ammoniak, leicht in Natronlaug tiefblauer Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge, unter Entwickelun Ammoniak. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Schwefelammo in Triamidoorcin über. — $C_7H_9N_3O_2.HCl + H_2O$. Lange, bräunlichrothe Nadeln. Unlösl Alkohol und Aether, mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, jedoch unter weiser Zersetzung. Wird aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure fast vollständig aus Das Salz löst sich aber leicht in warmer conc. Salzsäure. — $(C_7H_9N_3O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. purfarbige Blättchen, in Wasser weniger löslich als das Hydrochlorid. — Das oxalsaure und pi saure Salz sind in Wasser wenig löslich.

·ein $C_{14}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf sche Orcinlösung. $2C_7H_8O_2 + NHO_2 = C_{14}H_{11}NO_3 + 3H_2O$ (WESELSKY, *B.* 7, *rstellung.* Wie bei Diazoresorcin (S. 1327). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus krystallisirt. — Dunkelbraune Krystalle. In Alkohol weniger leicht löslich als , unlöslich in Aether. Am leichtesten löslich, mit intensiver Purpurfarbe, in m eine Spur Alkali zugesetzt ist. Diese Lösung zeigt bei grofser Verdünnung errothe Fluorescenz.

:in geht beim Behandeln mit conc. heifser Salpetersäure in den **Körper** $_0$ über. $C_{14}H_{11}NO_3 + N_2O_3 + 4NHO_3 = C_{14}H_7N_5O_{10} + 2NO_2 + 4H_2O$. Dertallisirt in zinnoberrothen Prismen, die sich in Wasser und Alkohol mit carer Farbe lösen. Die ätherische Lösung zeigt eine zinnoberrothe Fluorescenz. berhalb 160°.

stoff $C_{21}H_{18}N_2O_6$. *Bildung.* Man löst, unter Abkühlung, 10 g Orcin in 10 g efelsäure und giebt allmählich 40 g Nitritlösung (gebildet durch Auflösen von O_2 in 20 Thln. conc. Schwefelsäure) hinzu. Dann giefst man die Lösung in r und löst den Niederschlag in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* 7, 1100). — Cantha- Masse. Die Lösung in Alkalien ist purpurfarben und zeigt eine zinnoberrescenz.

derivat $C_{21}H_{17}ClN_2O_6$. *Bildung.* Beim Erwärmen (von 1 Thl.) einer conc. Orcinlösung mit (10 Thl.) Königswasser auf 100° (REYMANN, *B.* 13, 810). — dunkelgrüne Masse. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Aether, cht in Wasser. Leicht löslich in freien und kohlensauren Alkalien mit dunkelr Farbe.

und Diazokörper. 1. **Orcinazobenzol** (Methyldioxyazobenzol) $C_{13}H_{12}N_2O_2$ $H_2(OH)_2.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von . Diazobenzolnitrat (TYPKE, *B.* 10, 1579). — Dunkelrothes, körniges Pulver t beim langsamen Verdunsten aus einer Lösung in Essigäther und Eisessig in en Nadeln. Schmelzp.: 183°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig en.

morcinazobenzol $C_{13}H_{10}Br_2N_2O_2 = CH_3.C_6Br_2(OH)_2.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim einer alkoholischen Lösung von Orcinazobenzol mit Bromwasser (TYPKE). — e Nadeln. Schmelzp.: 183°. Löslich in Alkohol, Aether und verdünnten nit tiefer Orangefarbe.

:inazo-p-Benzolsulfonsäure $C_{13}H_{12}N_2SO_5 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.N_2.C_6H_4(SO_3H)$. Beim Versetzen einer Lösung von Orcin in Aetzkali mit einer Lösung von zolsulfonsäure und Ansäuren der Lösung, nach kurzem Stehen, mit Essigsäure t das Salz $C_{13}H_{11}N_2SO_5.K + 2H_2O$ (GRIESS, *B.* 11, 2196). — Die freie Säure e, gelbrothe Nadeln, die in heifsem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer lös-

rcin $C_7H_8S_2 = (CH_3)C_6H_3(SH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Toluolrechlorid $C_6H_3(CH_3)(SO_2Cl)_2$ mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — 34,5—35°. — $C_7H_6S_2.Pb$.

lendisulfacetsäure $C_{11}H_{12}S_2O_4 = CH_3.C_6H_3(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus hioorcin, (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* — Nadeln. Schmelzp.: 151—151,5°. Ziemlich leicht löslich in kochendem

.disulfonsäure $C_7H_8S_2O_8 = C_7H_6O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von überschüssiger conc. Schwefelsäure auf 60—80° (HESSE, *A.* 117, 324). — Das lz krystallisirt schwer. Es löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. Von l wird es purpurviolett gefärbt. — $C_7H_4S_2O_8.Pb_2 + 5^1/_2H_2O$. Bräunliche, längliche Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Essigsäure. — $(C_7H_5S_2O_8)_2Pb_3 + 8H_2O$. che Prismen.

n. *Bildung.* Bei der Oxydation von Orcin an der Luft, in Gegenwart von . Hauptbestandtheil der käuflichen Orseille (ROBIQUET, *A.* 15, 292; DUMAS, ; KANE, *A.* 39, 39). — Aus den Analysen des Orceïns von DUMAS und KANE GERHARDT (*J.* 1847/48, 766) für das Orceïn die Formel $C_7H_7NO_3 = C_7H_8O_2$ $O_2 - 2H_2O$. KANE stellte sein Orceïn aus käuflicher Orseille dar.

:inem Orcin entstehen nach LIEBERMANN (*B.* 7, 247; 8, 1649) durch NH_3 zwei 1) $C_{14}H_{13}NO_4 = 2C_7H_8O_2 + NH_3 + O_3 - 3H_2O$, und bei längerer Einwirkung niaks: 2) $C_{14}H_{12}N_2O_3 = 2C_7H_8O_2 + 2NH_3 + O_4 - 5H_2O$. Beide Farbstoffe sind glänzende, amorphe Massen, in Alkalien mit Purpurfarbe löslich. Nur ist die Lösung des ersteren Körpers röther als die des zweiten. ...te

Farbstoff in Alkohol, vorzüglich aber in ammoniakalischem Wasser, schwerer lösl der erste.

3. **Hydrotoluchinon** ($CH_3 : OH : OH = 1:2:5$). *Bildung.* Bei der Redukti Toluchinon $C_7H_6O_2$ mit schwefliger Säure (NIETZKI, *B.* 10, 834). Bei der Oxydati o-Toluidin mit Chromsäuregemisch (NIETZKI, *B.* 10, 1935). — *Darstellung.* Aus luidin. Man verfährt wie bei der Darstellung von Chinon aus Anilin und krystalli Produkt aus Toluol um. — Scharf zugespitzte, rhombische Blättchen. Schmelzp.: Sublimirt zum Theil unzersetzt. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und weniger in Benzol. Wird durch Oxydationsmittel leicht in Toluchinon überg Löslich in Alkalien.

Methyläther $C_8H_{10}O_2 = OH.C_7H_6.OCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dim äther, beim Erhitzen von (12 Thln.) Hydrotoluchinon, mit (8 Thln.) Natron, (30 Jodmethyl und (100 Thln.) Holzgeist auf 190° (NIETZKI, *B.* 11, 1279). — B Schmelzp.: 72°. Siedep.: 240—245°. Geht bei der Oxydation leicht in Toluchinon

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_6(OCH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 214—218°. Mit W dämpfen flüchtig (Unterschied vom Monomethyläther). Unlöslich in Alkalien.

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Hydrotoluchinon und (acetyl (NIETZKI, *B.* 11, 1279). — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°.

Oxydationsprodukt des Dimethyläthers. **Verbindung** $C_{16}H_{16}O_4 = \frac{CH_3O.C_7}{CH_3O.C_7}$

Bildung. Man löst 1 Thl. Hydrotoluchinondimethyläther in 12 Thln. Eisessig, 8 Thln. W und 3 Thln. Schwefelsäure und setzt der kalten Lösung 3 Thle. $K_2Cr_2O_7$ in Stück (NIETZKI, *B.* 11, 1279). — Fällt aus der eisessigsauren Lösung, auf Zusatz von W in hellziegelrothen Nadeln nieder. Beim langsamen Erkalten der alkoholischen L werden lange, silbergraue, haarförmige Nadeln erhalten. Schmelzp.: 153°. Sublim Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Benzol. Geht Erwärmen mit wässrigem Schwefelammonium über in die

Hydroverbindung $C_{16}H_{18}O_4 = \frac{CH_3O.C_7H_5.OH}{CH_3O.C_7H_5.OH}$. Kleine Prismen (aus Al Schmelzp.: 173°. Fast unlöslich in Wasser; die alkoholische Lösung färbt sich Luft schnell roth. Wird durch Oxydationsmittel in die Verbindung $C_{16}H_{16}O_4$ führt. Zerfällt beim Erhitzen mit 8—10 Thln. conc. Salzsäure, auf 190°, in Chlormeth

Tetraoxyditolyl (?) $C_{14}H_{12}O_3 + H_2O = O\langle{}^{C_7H_5(OH)}_{C_7H_5(OH)} + H_2O$ (?). Glänzende (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 232°. Sublimirt, schon unter dem Schmelzp in Blättchen. Unlöslich in Wasser. Löslich in viel heifsem Benzol; beim E krystallisiren lange, flache, benzolhaltige Nadeln.

Dichlorhydrotoluchinon $C_7H_6Cl_2O_2 = CH_3.C_6HCl_2(OH)_2$. 1. o-Derivat. Be hitzen von o-Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2$ mit wässriger, schwefliger Säure, im Ro 100° (SOUTHWORTH, *A.* 168, 274). — Federige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 119 Sublimirt leicht in glänzenden Nadeln. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ziemli lich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

2. m-Derivat $C_7H_6Cl_2O_2 + 2H_2O$. Bildet sich rasch beim Vermischen von chlortoluchinon mit wässriger, schwefliger Säure (SOUTHWORTH). — Lange Schmelzp.: 167—169°. Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Kalilauge mit tief Farbe.

Das Acetylderivat krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Sch 122—124°.

Trichlorhydrotoluchinon $C_7H_5Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3(OH)_2$. *Bildung.* Bei hitzen von Trichlortoluchinon mit wässriger, schwefliger Säure, im Rohr, auf 100° MANN, *A.* 152, 251; SOUTHWORTH). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 211—212° HAYDUCK (*A.* 172, 211) beobachtete an nicht völlig reinem Trichlorhydrotoluchin Schmelzpunkt 197°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nicht mit dämpfen flüchtig, sublimirt aber unzersetzt. Färbt sich im feuchten Zustande Luft grün. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe. Die wässrige Lösung gie Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. — Derivate: BORGMANN.

Diäthyläther $C_{11}H_{13}Cl_3O_2 = C_7H_3Cl_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitz Trichlorhydrotoluchinon mit Kali, Alkohol und Jodäthyl auf 140—150°. — Lange Schmelzp.: 107° (B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Subli Wird von Kalilauge nicht angegriffen.

Diacetat $C_{11}H_9Cl_3O_4 = C_7H_3Cl_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrotolu

oracetyl bei 100° (BORGMANN). — Sublimirt in säulenförmigen Nadeln. Schmelzp.: hwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von warmer Natron- cht angegriffen.

orhydrotoluchinondisulfonsäure $C_7H_7ClS_2O_8 = C_7HCl_2(OH)_2(SO_3H)_2$. *Bil-* Beim Eintragen von Trichlortoluchinon in eine conc. Lösung von Kaliumdisulfit sich das Kaliumsalz aus. — $K_2.C_7H_5ClS_2O_8$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem ziemlich leicht in heifsem; unlöslich in Alkohol.

rachlorhydrotoluchinon $C_7H_4Cl_4O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetra- ıchinon mit schwefliger Säure (BRÄUNINGER, *A.* 185, 353). — Sublimirt in langen Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, schwer in Wasser.

orcin. 1. α-Isoorcin. Beim Erhitzen von α-Toluoldisulfonsäure mit (HAKANSON, *B.* 5, 1087). — Feine Nadeln. Hält Krystallwasser. Schmilzt bei wasserfrei bei 87—88°; Siedep.: 270°. Färbt sich nicht an der Luft. Giebt mit orid eine bald verschwindende, violettblaue Färbung. Reducirt ammoniakalische ung in der Kälte.

sorcin. Beim Erhitzen von γ-Toluoldisulfonsäure mit Aetzkali (SENHOFER, 131). — Feine Nadeln. Hält $1H_2O$. Schmelzp.: 87°; Siedep.: 260°. Schmeckt süfs. Färbt sich nicht an der Luft. Giebt mit Eisenchlorid eine braungrüne . Reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Wird durch neu- tallsalze nicht gefällt, giebt aber mit Bleiessig einen Niederschlag.

ıole $C_8H_{10}O_2$.

rcin. *Bildung.* Beim Kochen von β-Pikroerythrin mit Barytwasser (STEN- *A.* 68, 104; LAMPARTER, *A.* 134, 248; MENSCHUTKIN, *Bl.* 2, 428) oder von Bar- re $C_{19}H_{20}O_7$ mit Kalk (STENHOUSE, GROVES, *A.* 203, 287). — *Darstellung.* 1 Thl. rbatinsäure wird 3—4 Stunden lang mit 1 Thl. Kalk (CaO) und 40 Thln. Wasser, bei em Luftabschluss, gekocht, die Lösung in die zur Neutralisation erforderliche Menge zsäure filtrirt, mit Essigsäure stark angesäuert und verdunstet. Das ausgeschiedene wird in 50 Thln. kochendem Benzol gelöst, die Benzollösung concentrirt und die ab- nen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt (STENHOUSE, GROVES). — Tetragonale e. Schmelzp.: 163° (ST., GR). In Wasser viel weniger löslich als Orcin. Giebt ochloriten und NH_3 eine charakteristische, hellkarmoisinrothe Färbung. Färbt Gegenwart von NH_3, an der Luft äufserst rasch hellroth. Giebt beim Erhitzen lünnter Natronlauge und etwas $CHCl_3$ eine tiefrothe Färbung, ohne Fluorescenz. mit Bromwasser ein Tetrabromderivat, während bei Abschluss von Wasser nur β-Orcin gebildet wird.

hlor-β-Orcin $C_8H_8Cl_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetrachlor-β-Orcin mit rstoffsäure und rothem Phosphor (STENHOUSE, GROVES). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). p.: 142°. Löslich in CS_2, Benzol und Aether.

rachlor-β-Orcin $C_8H_6Cl_4O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Lösung von -Orcin in 50 Thln. siedendem Wasser in auf 0° abgekühltes, überschüssiges Chlorwasser USE, GROVES). — Grofse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich ol und Aether.

rom-β-Orcin $C_8H_8Br_2O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 3 Thle. β-Orcin mit einer von 8 Thln. Brom in 800 Thln. CS_2 (STENHOUSE, GROVES). — Lange Nadeln (aus . Schmelzp.: 155°.

rabrom-β-Orcin $C_8H_6Br_4O_2$. *Darstellung.* Man behandelt Dibrom-β-Orcin mit ser (ST., G.). — Grofse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101°. Leicht löslich Aether und Benzol, weniger in Ligroïn.

l-β-Orcin $C_8H_9JO_2$. *Darstellung.* Man löst in 50 Thln. trocknem Aether 1 Thl. und 2 Thle. Jod und setzt allmählich Bleioxyd hinzu (ST., G.). — Krystalle (aus . Schmelzp.: 93°. Sehr löslich in CS_2, Aether und Benzol.

roso-β-Orcin $C_8H_9(NO)O_2$. *Darstellung.* Man giefst die Lösung von 2 Thln. n 100 Thln. H_2O in eine Mischung von 7 Thln. Nitrosylschwefelsäure (S. 1343) und ı. Wasser und wäscht den Niederschlag zweimal mit je 100 Thln. Wasser (ST., G.). — othe Prismen (aus Eisessig). Wenig löslich in CS_2 und Ligroïn, etwas mehr in Benzol, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in heifsem Eisessig. Mäfsig a kochendem Wasser.

rdrophloron. *Bildung.* Beim Behandeln von Phloron $C_8H_8O_2$ mit schwefliger LAD, *A.* 151, 164; NIETZKI, *B.* 13, 472). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Schmelzp.: 212° (N.); 208° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 23, 429). Sublimirt in n. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; sehr schwer in kochendem Wasser

und in kochendem Benzol (Unterschied von Hydrotoluchinon); schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. Reducirt Silberlösung. Geht beim Kochen mit Eisenchlorid oder mit verd. Salpetersäure in Phloron über.

Chlorhydrophloron $C_8H_9ClO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorhydrophloron (CARSTANJEN), beim Auflösen von Phloron in conc. Salzsäure; beim Behandeln von Chlorphloron mit SO_2 (RAD). — Nadeln. Schmelzp.: 147° (C.) Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Reducirt Silberlösung in der Wärme.

Dichlorhydrophloron $C_8H_8Cl_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlorphloron mit wässriger, schwefliger Säure (RAD); aus Hydrophloron oder Chlorphloron und conc. Salzsäure (CARSTANJEN). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 173—175° (C.). Die aus Chlorphloron dargestellte Verbindung krystallisirt in dunkelvioletten Blättchen, die bei 180° schmelzen (C.). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. Reducirt Silberlösung, in der Wärme, unter Spiegelbildung.

3. **Dioxyxylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlor-m-Xylolsulfonsäure mit Aetzkali auf 230—250° (GUNDELACH, *Bl.* 28, 345). — Krystalle. Schmelzp.: 120°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine röthliche und mit Calciumhypochlorit eine rothe Färbung.

4. **Oxythymol** (Hydrothymochinon) $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH)_2$. *Vorkommen.* Das ätherische Oel aus der Wurzel von Arnica montana besteht zu $^4/_5$ aus Hydrothymochinonmethyläther und zu $^1/_5$ aus isobuttersaurem Phloryl $C_4H_7O_2.C_8H_9$ (SIGEL, *A.* 170, 363). — *Bildung.* Beim Behandeln von Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$ mit SO_2 (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 54; LALLEMAND, *A.* 101, 121; 102, 121). — Krystalle. Schmelzp.: 139,5° (C.); Siedep.: 290° (L.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt. Geht durch Oxydationsmittel in Thymochinon über.

Hydrothymochinonsulfonsäure $C_{10}H_{14}SO_5 = CH_3.C_6H(C_3H_7)(OH)_2(SO_3H)$. *Bildung.* Das Kaliumsalz bildet sich beim Eintragen von Thymochinon in eine concentrirte, warme Lösung von Kaliumsulfit. $C_{10}H_{12}O_2 + K_2SO_3 + H_2O = C_{10}H_{13}SO_5.K + KOH$ (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 478). — Das Kaliumsalz bildet (monokline?) wasserfreie Krystalle. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die sehr rasch in Goldgelb übergeht. Beim Erwärmen mit Silberlösung scheidet sich ein Silberspiegel ab. Eine mit Kali versetzte Lösung des Kaliumsalzes absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff und hält dann Oxythymochinon (?). Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt das Kaliumsalz in Schwefelsäure und Hydrothymochinon.

LIV. Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. **Phenol** $C_9H_{10}O_2 = CH_2 : CH.C_6H_3(OH)_2$.

Hesperetol $C_9H_{10}O_2 = C_8H_7O.OCH_3(C_2H_3 : OH : OCH_3 = 1:3:4)$. ***Bildung.*** Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Isoferulasäure (Hesperetinsäure) $C_6H_3(OH)(OCH_3).C_2H_2.CO_2H$ (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 967). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Riecht nach Styrol und Gujakol. Löst sich in Vitriolöl mit karminrother Farbe.

2. **Phenol** $C_9H_{10}O_2 = CH_3.CH : CH.C_6H_3(OH)_2$.

Methyläther (Eugenol) $C_{10}H_{12}O_2 = OH.C_9H_8.OCH_3(C_3H_5 : OCH_3 : OH = 1:3:4)$. *Vorkommen.* Im Nelkenöl, neben einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (BONASTRE; ETTLING, *A.* 9, 68); im Zimmtblätteröl [durch Destillation der Blätter des Zimmtbaumes auf Ceylon] (STENHOUSE, *A.* 95, 103); im Pimentöl (durch Destillation von Piment d. h. der unreifen Früchte von Myrtus Pimenta *Linn.*, [Westindien] mit Wasser) (BONASTRE), neben einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 255°) (OESER, *A.* 131, 277); im flüchtigen Oel des brasilianischen Nelkenzimmts (von Persea caryophyllata) (?); im ätherischen Oel aus Canella alba (WÖHLER, *A.* 47, 236). — *Bildung.* Bei der Destillation von Olivil (das krystallisirte Harz des wilden Olivenbaumes) (?) — Pyrolivilsäure (SOBRERO, *A.* 54, 88). Beim Behandeln von Coniferylalkohol $C_3H_4(OH).C_6H_3(OH).OCH_3$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, *B.* 9, 418). — *Darstellung.* Aus Nelkenöl. Das Nelkenöl wird

stillation der Gewürznelken, d. h. der unreifen Früchte von Caryophyllus aromaticus Wasser bereitet. (Die besten Gewürznelken sind die ostindischen. Sie enthalten bis ätherisches Oel). 3 Thle. Nelkenöl werden in 1 Thl. Kali und 10 Thln. Wasser ge- ungelöste Oel abgehoben und die alkalische Lösung mit roher Salzsäure angesäuert. rt das gefällte Eugenol ab, wäscht es wiederholt mit Wasser und destillirt es (ERLEN- . 1866, 430; WASSERMANN, *A.* 179, 369). — Nach Nelken riechendes Oel. Siedep.: pec. Gew. = 1,0779 bei 0°, = 1,0630 bei 18,5° (WASSERMANN). Zersetzt sich m Destilliren. Schmeckt brennend scharf. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht ol, Aether und Eisessig. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber kalische Silberlösung. Bräunt sich an der Luft. Seine alkoholische Lösung ch Eisenchlorid blau gefärbt. Wird von Chromsäuregemisch heftig und voll- u CO_2 und Essigsäure oxydirt. $C_{10}H_{12}O_2 + O_{20} = C_2H_4O_2 + 8CO_2 + 4H_2O$ MANN). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Aetzkali okatechusäure $C_7H_6O_4$ gebildet (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 139, 96). Beim nit Baryt und Zink entsteht ein bei 262,5° siedendes Oel $C_{11}H_{14}O_2$ (Eugenol- er ?) (CHURCH, *B.* 7, 1551). Wird von Kaliumpermanganat zu Vanillinsäure oxydirt EYER, *B.* 9, 273). Zerfällt beim Destilliren mit Jodwasserstoffsäure in Jod- nd ein Harz $C_9H_{12}O_2$ (?), das sich in Kali mit grüner Farbe löst (ERLENMEYER, 430). Beim Erwärmen mit P_2O_5 auf 50—80° entsteht ein Harz $C_{10}H_{12}O_3$ (?), Schmelzen mit Kali Protokatechusäure liefert (HLASIWETZ, GRABOWSKI). entsteht Chlormethyl (BRÜNING, *A.* 104, 204). PCl_3 bildet eine Phosphitver-

indungen mit Basen: BRÜNING. — Ammoniaksalz: DUMAS, *A.* 9,67; ETTLING, Sehr unbeständige Krystalle. — $Na.C_{10}H_{11}O_2$ (BONASTRE, *Berz. Jahresb.* 8, 260). — $.C_{10}H_{12}O_2 + H_2O$. Zersetzt sich bei 100°. — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2$. Blättchen. Wenig lös- ltem Wasser. Beständig (WILLIAMS, *A.* 107, 241).

nolphosphit $C_{10}H_{13}PO_4 = C_{10}H_{12}O.HPO_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Eugenolan- eim Erwärmen von Eugenol mit dem gleichen Volumen PCl_3. Man erhitzt das Pro- 130° und entzieht dem Rückstande das Eugenolanhydrid durch Aether (OESER, *A.* — Gelbes Pulver; kaum löslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in siedendem Färbt sich mit Eisenchlorid grün. Reducirt Silber- und Quecksilberoxydsalze.

enolanhydrid (?) $C_{20}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}O)_2O$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Eu- phit, bei der Einwirkung von PCl_3 auf Eugenol; aus Eugenolkalium und $POCl_3$. *A.* 131, 281). — Dickflüssig. Nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Löst sich bei längerem Stehen mit wässriger Kalilauge, dabei in Eugenol über-

ylläther $C_{11}H_{14}O_2 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus Eugenolnatrium und l (GRAEBE, BORGMANN, *A.* 158, 282). — Flüssig. Siedep.: 244—245° (MATS- 11, 123). Geht bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Eisessig in Pro- limethyläthersäure $CO_2H.C_6H_3(OCH_3)_2$ über. Mit $KMnO_4$ entsteht eine bei schmelzende Säure $C_{12}H_{12}O_5 = CHO.CH:CH.C_6H_2(OCH_3)_2.CO_2H$ (?) (WASSER- 32, 3).

somerer (?) Eugenolmethyläther entsteht beim Erhitzen von Eugenol mit l Zink (CHURCH, *B.* 7, 1551). Er ist flüssig, siedet bei 237° und giebt bei der eine bei 179,5° schmelzende Protokatechudimethyläthersäure.

nolätbyläther $C_{12}H_{16}O_2 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$. *Darstellung.* Man lässt Thle. Bromäthyl in eine Mischung von 50 Thln. Eugenol, 17 Thln. KOH und 40 Thln. pfeu und kocht einige Zeit am Kühler (WASSERMANN, *A.* 179, 375). — Flüssig. 54° bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0260 bei 0°, = 1,0117 bei 18,5°. Giebt bei tion mit Chromsäuregemisch Protokatechumethyläthyläthersäure und Essigsäure.

merer Eugenoläthyläther. *Bildung.* Entsteht bei der Destillation von hyläther (WASSERMANN). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Sublimir- m löslich in Aether.

nolpropyläther $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_3H_7$. Siedep.: 263—265°; spec. 1,0024 bei 16°. Wird von verdünnter Kaliumpermanganatlösung in Proto- thylpropyläthersäure übergeführt (CAHOURS, *J.* 1877, 580).

opyläther $C_{13}H_{18}O_2$. Siedep.: 252—254°. Spec. Gew. = 0,999 bei 17°).

ıtyläther $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_4H_9$. Siedep.: 272—274°; spec. Gew. = 15° (CAHOURS).

ıyläther $C_{15}H_{22}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_5H_{11}$. Siedep: 283—285°. Spec. = 0,976 AHOURS).

läther $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_6H_{13}$. Siedep.: 296—300° (CAHOURS).

Allyläther $C_{18}H_{16}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_3H_5$. Siedep.: 267—270°; spec. Gew. = bei 15° (CAHOURS).

Aethylenäther $C_{22}H_{26}O_4 = (CH_3O.C_9H_8O)_2.C_2H_4$. Schuppen. Wenig lösli kaltem Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Protokatechudimethyläthylen säure oxydirt (CAHOURS).

Propylenäther $C_{23}H_{28}O_4 = (CH_3O.C_9H_8O)_2.C_3H_6$. Nadeln. Schmelzp.: 56 (CAHOURS).

Normalpropylenäther $C_{23}H_{28}O_4$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 82.5° (C

Eugenolacetat $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O.C_9H_8.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Kochen Eugenol mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 202). — Krystalle. Schm 30—31°; Siedep.: 270°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht bei der Oxydatio Essigsäure und Kaliumpermanganat in Acet-α-Homovanillinsäure $CH_3O.C_6H_3(C_2H_3$ und dann in Acetvanillinsäure $CH_3O.C_7H_4(C_2H_3O)O_3$ über.

Eugenolglykolsäure $C_{12}H_{14}O_4 = (C_{10}H_{11}O_2).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim dampfen eines Gemisches von 10 g Chloressigsäure, 16 g Eugenol und 30 g Natronl (spec. Gew. = 1,34) (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 158). — Lange Nadeln (aus sieder Wasser). Schmelzp.: 80—81°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Ae Löst sich in Sodalösung (Unterschied und Trennung von Eugenol). — $Na.C_{12}H_{13}$ $1\frac{1}{2}H_2O$. Spiefse, leicht löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol.

Eugenolallophanat $C_{12}H_{14}N_2O_4 = NH_2.CO.NH.CO_2.C_9H_8.OCH_3$. *Bildung.* Einleiten von Cyansäuredampf in Eugenol (BAEYER, *A.* 114, 163). — Nadeln. Unlösli Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heifsem, leicht in Aether. Ze beim Erhitzen in Cyanursäure und Eugenol.

Eugenolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Eugenol und zoylchlorid (CAHOURS, *A.* 108, 321). — Nadeln. Schmelzp.: 50—55°. Siedet obe 360°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Eugenoltoluylat $C_{18}H_{18}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_8H_7O$. Nadeln (CAHOURS).

Eugenolcuminat $C_{20}H_{22}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_{10}H_{11}O$. Tafeln (CAHOURS).

Bromeugenol $C_{10}H_{11}BrO_2 = CH_3O.C_6H_2Br(C_3H_5).OH$. **Methyläther** $C_{11}H_{13}$ $= C_9H_7Br(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromeugenolmethylätherbromid $C_3H_5.C_6H_2Br(OCH_3)_2$ mit Zink, in alkoholischer Lösung (WASSERMANN, *B.* 10, 23 Flüssig. Siedep.: 185° bei 44 mm (W., *Bl.* 32, 3); 190° bei 20 Mill; spec. Gew. = 1 bei 0° (W., *J.* 1879, 520).

Bromid $C_{11}H_{13}Br_3O_2 = (C_3H_5Br_2)C_6H_2Br(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln ätherischen Eugenolmethylätherlösung mit Brom (WASSERMANN, *B.* 10, 236). — L feine Nadeln. Schmelzp.: 77—78° (W., *J.* 1879, 520). Löslich in Alkohol und Aet

Aethyläther $C_{12}H_{15}BrO_2 = CH_3O.C_9H_7Br.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandel Bromids mit Alkohol und Zink (WASSERMANN, *A.* 179, 385). — Grofse, rhoml Prismen. Schmelzp.: 48°. Löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Behandel Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, in Eugenoläthyläther über.

Bromid $C_{12}H_{15}Br_3O_2 = CH_3O.C_6H_2Br(C_3H_5Br_2).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Beha einer stark abgekühlten, ätherischen Lösung von Eugenoläthyläther mit Brom (WA MANN, *A.* 179, 384). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 80°. Sublimirt unze Leicht löslich in Aether.

3. Phenole $C_{10}H_{12}O_2$.

1. **Dichlornaphthydrenglykol** $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$ — s. Naphtalin S. 1200.
2. **Naphtendichlorhydrin** $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$ — s. Naphtalin S. 1200.

LV. Phenole $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Phenole $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

1. **α-Dioxynaphtalin.** *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Naphtalindisulfonsäur Kali (EBERT, MERZ, *B.* 9, 609; vrgl. WEBER, *B.* 10, 1233). — *Darstellung.* Man 1 Thl. α-naphtalindisulfonsaures Natrium oder Calcium mit $2\frac{1}{2}$ Thln. NaOH auf 290—30 einer Wasserstoffatmosphäre, säuert die Schmelze durch HCl an und schüttelt mit Aether oder äther aus. Die ätherische Lösung wird sofort abdestillirt und Rückstand aus Wasser umk lisirt (A. WEBER, *B.* 14, 2206). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 186° (EBERT, MERZ). limirt nicht ganz unzersetzt in Blättchen. Leicht löslich in siedendem Wasser, noch le

…r und Weingeist; mäſsig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, fast gar nicht in CS_2 und . Aetherische und alkalische Lösungen von Dioxynaphtalin färben sich an der Luft …hwarz. Verflüchtigt sich nur spurenweise mit Wasserdämpfen. Wird durch Chlor…ung vorübergehend dunkelroth gefärbt. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. … mit Vitriolöl bei 120° eine Sulfonsäure, deren in Wasser sehr leicht lösliches Ca…z in feinen Nädelchen krystallisirt. Bei 160—180° entstehen mit H_2SO_4 Körper, … entweder in Wasser oder nur in Alkalien (mit rother Farbe) lösen.

…methyläther $C_{12}H_{12}O_2 = (CH_3O)_2.C_{10}H_6$. Blättchen. Schmelzp.: 134°. Sublimirt …mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (WEBER, *B.* …)).

…cetat $C_{14}H_{12}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{10}H_6$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: …(WEBER).

…benzoat $C_{24}H_{16}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{10}H_6$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138 …' (W.).

…xynaphtalinazodibrombenzolsulfonsäure $C_{16}H_{10}Br_2N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_2Br_2.$ $H_5(OH)_2$. *Darstellung.* Durch Einwirkung von Dibromdiazobenzolsulfonsäure (S. 990) …ynaphtalin (GRIESS, *B.* 11, 2199). — Violettbraune, mikroskopische Nadeln. Ziemlich …slich in heiſsem Wasser.

…Dioxynaphtalin. *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Naphtalindisulfonsäure mit …USART, *Z.* 1867, 302; DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 306; ARMSTRONG, …M, *Soc.* 39, 140). — Dünne, glänzende Tafeln (aus Wasser). In Wasser leichter …als α-Dioxynaphtalin. Schwärzt sich, ohne zu schmelzen, unterhalb 200°. Eine …e Lösung nimmt, auf Zusatz von o-Diazophenolsulfonsäure, eine intensive rothe …g an (Unterschied von α-Dioxynaphtalin, das keine Färbung liefert) (GRIESS, *Soc.* …

…Dioxynaphtalindisulfonsäure $C_{10}H_8S_2O_8 = (OH)_2.C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *Darstellung.* …rwärmen von 1 Thl. Dioxynaphtalin mit 2 Thln. Vitriolöl auf 100° (GRIESS, *B.* 13, 1959). — … oder Blättchen. Nicht zerflieſslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. …et sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen. — $Ba.C_{10}H_6S_2O_8 + 2H_2O$. Sehr kleine …n oder mikroskopische Blättchen; sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

…oxynaphtalin aus α-Naphtalidinsulfonsäure. *Bildung.* Durch Behandeln …aphtalidinsulfonsäure mit salpetriger Säure und Erhitzen der gebildeten Naphtol…ure mit Kali (CLÈVE, *Bl.* 24, 513). — Kleine Prismen (aus Wasser). Löslich in …lem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Eisessig, sehr wenig …ol. Schmilzt nicht bei 220°. Reducirt alkoholische Kupfer- und Silberlösungen. …moniakalische Lösung färbt sich an der Luft und hinterlässt beim Verdampfen …st schwarzen, harzigen Rückstand, der sich nur theilweise in Wasser löst; die … Lösung besitzt eine auſserordentlich starke, smaragdgrüne Fluorescenz.

…Dioxynaphtalin. *Bildung.* Durch Behandeln von γ-Naphtalidinsulfonsäure (Naph…e) mit salpetriger Säure und Zerlegen der gebildeten Naphtolsulfonsäure durch …i (CLÈVE, *Bl.* 24, 515. — Schmilzt unter 100°.

…Hydronaphtochinon. *Bildung.* Beim Kochen von α-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ mit …erstoffsäure und rothem Phosphor (GROVES, *A.* 167, 359) oder besser mit Zinn …c. Salzsäure (PLIMPTON, *Soc.* 37, 635). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 176° (G.); …). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, Aether …essig, wenig in heiſsem Benzol, fast gar nicht CS_2 und Ligroïn. Wird durch …onsmittel (CrO_3) sehr leicht in α-Naphtochinon zurückverwandelt.

…phtochinhydron $C_{20}H_{14}O_4$ scheidet sich in dunkel purpurfarbigen Krystallen ab …rmischen der Lösungen von α-Naphtochinon und Hydronaphtochinon; es entsteht …im Kochen von Naphtochinon mit schwacher Jodwasserstoffsäure und Phosphor. …mehr HJ geht es in Hydronaphtochinon und durch Oxydation in Naphtochinon über.

…chlorhydronaphtochinon $C_{10}H_6Cl_2O_2 = C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen …hlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$ mit Jodwasserstoffsäure und etwas weiſsem Phosphor …E, *A.* 149, 6). — Farblose Säulen (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter …g bei 135—140°. Sehr wenig löslich in heiſsem Wasser, sehr leicht in Alkohol …ther. Färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft sehr rasch röthlich. Wird …ydationsmitteln (auch Eisenchlorid) wieder zu Dichlornaphtochinon oxydirt.

…cetat $C_{14}H_{10}Cl_2O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{10}H_4Cl_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus …). Schmelzp.: 236°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heiſsem Alkohol …ther (GRAEBE).

…Hydronaphtochinon. *Bildung.* Durch Behandeln von β-Naphtochinon mit …, (LIEBERMANN, *B.* 14, 1313). — Silberglänzende, gestreckte Blättchen. Löslich

in Alkalien mit gelber, bei Luftzutritt intensiv grün werdender Farbe. Sehr ätz der wässrigen Lösung auf die Haut geschriebene Züge bleiben wochenlang in n zündeter Farbe sichtbar (L., Privatmittheilung).

7. **Isohydronaphtochinon** (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dichl hydrenglykol mit 30 Thln. Wasser auf 150°. $C_{10}H_8(HClO)_2 = C_{10}H_8O_2 + 2HCl$ (Gr *Bl.* 19, 397). — Kleine Nadeln. Löslich in Wasser und Aether, unlöslich in CH Benzol. Sehr unbeständig. Seine Lösungen, besonders die in Alkalien, röthen sic an der Luft. Reducirt Silbernitrat in der Kälte. In der wässrigen Lösung Eisenchlorid eine Fällung von braungelben Flocken, die sich in Alkalien lösen.

Amidooxynaphtol $C_{10}H_9NO_2 = C_{10}H_5(NH_2)(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Re von Oximidonaphtol $C_{10}H_7NO_2$ in saurer Lösung (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 3 $C_{10}H_9NO_2.HCl$. *Darstellung.* Man behandelt Oximidonaphtol mit Zinn und Salzsä krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser um. — Tafeln. Sehr leicht lö Wasser. Färbt sich im feuchten Zustande sehr leicht schwarz. Auf Zusatz von NH_3 zu sauren Salz scheidet sich rasch Oximidonaphtol ab.

Oximidonaphtol $C_{10}H_7NO = C_{10}H_5(OH)\langle{}^{NH}_{O}$. *Bildung.* Beim Kochen v imidonaphtol $C_{10}H_5(OH)\langle{}^{NH}_{NH}$ mit Wasser (MARTIUS, GRIESS, *A.* 134, 377; G LUDWIG). — Gelblichrothe Nadeln. Sublimirt unter starker Zersetzung. Fast u in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Wird von Reduktionsmi Amidooxynaphtol übergeführt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Naphtalin. beim Kochen mit Alkalien oder Salzsäure in NH_3 und Oxynaphtochinon $C_{10}H_6$(

LVI. Phenole $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Phenole $C_{12}H_{10}O_2$.

1. **α-Diphenol** (o-Diphenol?) $OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Entsteht, neb phenol, Salicylsäure, Oxybenzoësäure und einem Harze (das beim Glühen mit Zi Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$ liefert), beim Schmelzen von Phenol mit Kali (BARTH, *A.* $2C_6H_5(OH) + O = C_{12}H_8(OH)_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man schmilzt Phenol m schüssigem Kali, bis die Masse die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hat, d man die Schmelze in Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die ä Lösung schüttelt man mit Ammoniumcarbonatlösung und destillirt dann den Aether Rückstand wird unter einem Druck von 150 mm destillirt, und der bei 310—330° übe Antheil besonders aufgefangen. Man löst diesen Antheil in Wasser, entfernt beigemeng stoffe durch Fällen mit wenig Bleiacetat und schlägt dann die Diphenole durch Bleiessi Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt und die freien Diphenole durch Krystallis Wasser getrennt (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1332). — Lange, feine, platte Nadeln. Sc 123°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem; leicht löslic kohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid ei blumenblaue Färbung. Geht beim Glühen mit Zinkstaub in Diphenyl über.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3O)_2.C_{12}H_8$. Flüssig. Siedep.: 310—320° (

Sulfonsäure $C_{12}H_8O_2(HSO_3)_2$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Erhitzen von mit Vitriolöl, bis eben Dämpfe von H_2SO_4 auftreten (BARTH, SCHREDER). — Kryst Aeußerst leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 110°. Liefert beim Schme Kali Dibrenzkatechin $C_{12}H_6(OH)_4$. — $Na_2.C_{12}H_8S_2O_8 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $K_2.\bar{A}$ Nadeln. — $Ba.\bar{A} + xH_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — . Bleisalz ist fast unlöslich in Wasser.

2. **p-(β-)Diphenol** (m-Diphenol?) $OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Entsteht in ringerer Menge als α-Diphenol beim Schmelzen von Phenol mit Kali (BARTH, Sc *B.* 11, 1336). — Kleine, flimmernde Blättchen. Schmelzp.: 190°. Ziemlich schwe in Wasser, und zwar schwerer als α-Diphenol. Die Löslichkeit in anderen Lösung ist die gleiche wie bei α-Diphenol. Die wässerige Lösung erzeugt mit Eisenchl hellgrüne Färbung. Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Diphenyl.

Der **Dimethyläther** bildet mikroskopische Krystalle.

3. **γ-Diphenol** p-$OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Diphe fonsäure $C_{12}H_8(HSO_3)_2$ mit (3 Thln.) Aetzkali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1 DÖBNER, *B.* 9, 130, vgl. *B.* 9, 272). Beim Behandeln von Benzidin $NH_2.C_6H_4.C$

alpetriger Säure (GRIESS *J.* 1866, 461). Bei der Destillation von Dioxyphenylbenzoë- $C_{13}H_{10}O_4$ mit Kalk (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 334). — Glänzende Blätter (aus hol). Schmelzp.: 269—270° (D.), 272° (S., S.). Sublimirt in Schuppen. Schwer lös- in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Erhitzen mit staub glatt zu Diphenyl reducirt. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine ung, aber mit Chlorkalk eine sehr vergängliche violette Färbung. Löst sich in Vitriol- las eine Spur NO_2 enthält, mit blauer Farbe. Liefert mit HNO_3 einen in NH_3 chen Nitrokörper, der aus Alkohol in bei 220° schmelzenden Nadeln krystallisirt eine bei 227° schmelzende Acetylverbindung giebt. PCl_5 erzeugt einen bei 126° nelzenden Körper (gechlortes Diphenol), Dichlordiphenyl $C_{12}H_8Cl_2$ (Schmelzp.: 148°) Pentachlordiphenyl $C_{12}H_5Cl_5$ (SCHMIDT, SCHULTZ).

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_8$. Schmelzp.: 159—160°. (SCHMIDT, SCHULTZ). wer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

Dibenzoat $C_{26}H_{18}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{12}H_8$. Krystalle (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

Tetrachlordiphenol $C_{12}H_6Cl_4O_2 = OH.C_6H_2Cl_2.C_6H_2Cl_2.OH$. *Bildung.* Beim Ein- n von Chlor in, mit Eisessig angerührtes, Diphenol (MAGATTI, *B.* 13, 227). — Nadeln wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 233°. Durch Eingiefsen von rauchender Salpeter- re in eine eisessigsaure Lösung von Tetrachlordiphenol scheiden sich dunkelrothe Schup- von Tetrachlordiphenylchinon $C_{12}H_4Cl_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Cl_2O \\ \vdots \\ C_6H_2Cl_2O \end{matrix}$ aus. Dieser Körper unschmelzbar und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Er löst sich mit nutzig blutrother Farbe in Vitriolöl, die Lösung entfärbt sich aber bei 110° und scheidet leln ab.

Tetrabromdiphenol $C_{12}H_6Br_4O_2 = OH.C_6H_2Br_2.C_6H_2Br_2.OH$. *Darstellung.* Durch etzen einer eisessigsauren Lösung von Diphenol mit Brom (MAGATTI). — Krystalle (aus dlutem Alkohol). Schmelzp.: 264°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Diacetat $C_{16}H_{10}Br_4O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_4Br_4$. *Darstellung.* Durch Digeriren von rabromdiphenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MAGATTI). — Nadeln. Schmelzp.: °. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetrabromdiphenylchinon $C_{12}H_4Br_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Br_2.O \\ \vdots \\ C_6H_2Br_2.O \end{matrix}$ *Darstellung.* Durch Oxy- ion einer eisessigsauren Lösung von Tetrabromdiphenol mit rauchender Salpetersäure (MAGATTI). Dunkelbraunrothe Schuppen. Unschmelzbar; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. rd bei längerem Erhitzen mit conc. wässeriger, schwefliger Säure in Tetrabromdiphenol ück verwandelt. Löst sich in Vitriolöl und violetter Farbe, Wasser fällt aus der Lösung en ziegelrothen Körper.

Diphenoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_8 = C_{12}H_6(OH)_2(HSO_3)_2$. *Bildung.* Beim Er- rmen von Diphenol mit rauchender Schwefelsäure (DOEBNER). — $K_2.C_{12}H_8S_2O_8$. Prismen, wer löslich in kaltem Wasser.

Trisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_3O_{11} = C_{12}H_5(OH)_2(HSO_3)_3$. (Nach GRIESS = $C_{12}H_{12}S_3O_{12}$). *ildung.* Entsteht, neben der Tetrasulfonsäure, beim Erwärmen der Lösung von Tetrazo- phenylsulfat (aus Benzidinsulfat und HNO_2 dargestellt) in wenig concentrirter Schwefel- ure (GRIESS, *J.* 1866, 462). Man sättigt die Lösung mit Baryt, verdampft sie zur ockene und behandelt den Rückstand mit heifsem Wasser. Hierbei geht nur das Tri- lfonsäuresalz in Lösung. — $Ba_3(C_{12}H_7S_3O_{11})_2$ (bei 130°). Warzige Aggregate. — $Pb_3.C_{12}H_6S_3O_{12} + 2H_2O$. Unlöslicher Niederschlag. — $Pb_3.C_{12}H_6S_3O_{12}.2PbO$. Unlöslicher Niederschlag.

Tetrasulfonsäure $C_{12}H_{10}S_4O_{14} = C_{12}H_4(OH)_2(HSO_3)_4$ (nach GRIESS = $C_{12}H_{12}S_4O_{15}$). *ildung* und *Darstellung* siehe die Trisulfonsäure. — Die freie Säure bildet Blättchen ler Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — $Ba_2.C_{12}H_6S_4O_{14} + 5H_2O$. Pris- n; sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba_3.C_{12}H_8S_4O_{15}$ (bei 150°). Amorphes Pulver oder deln. — $Pb_4.C_{12}H_6S_4O_{16}(= Pb_3.C_{12}H_4S_4O_{14} + PbO?)$. Nadeln. — $Pb_4.C_{12}H_6S_4O_{16} + 2PbO$. norpher Niederschlag.

4.4-Diphenol $OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von p-Phenolsulfon- ure (LINCKE, *J. pr.* (2) 8, 44) oder o-Phenolsulfonsäure (HERZIG, *B.* 13, 2234) mit Kali. im Behandeln von Diphenylin (S. 1234) mit salpetriger Säure (SCHMIDT, SCHULTZ, STRAS- R, *A.* 207, 357). — Feine Nadeln oder kleine monokline Prismen. Schmelzp.: 161°; dep.: 342°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und ther. Wird aus der wässerigen Lösung durch Bleizucker gefällt. Wird durch starkes hitzen mit Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt. Liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl 100° eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz leicht löslich in Wasser ist.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_8$. Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: (SCHMIDT, SCHULTZ, STRASSER).

Diphenolderivate von unbekannter Constitution. **Dinitrodiphenol** $C_{12}H_8N_2O_6$ = $OH.C_6H_3(NO_2).C_6H_3(NO_2)OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrophenol mit einer Lösung von $KMnO_4$ (GOLDSTEIN, Ж. 6, 193). Man setzt so lange $KMnO_4$, zuletzt in verdünnter Lösung, hinzu, bis die anfangs gelbe Farbe der Flüssigkeit braun zu werden beginnt. Dann destillirt man das freie o-Nitrophenol ab, löst das gebildete Dinitrodiphenol in Natronlauge und fällt mit HCl. Der Niederschlag wird aus Benzol umkrystallisirt. — Kleine gelbe Nadeln. Schmelzp.: 184°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2 und Aether, leichter in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösung in Alkalien und Erden ist intensiv blutroth gefärbt. — Die Alkalisalze sind amorphe, schwarze, metallgrünglänzende Massen.

Dibenzoat $C_{26}H_{16}N_2O_8$ = $(C_7H_5O_2)_2.C_{12}H_6(NO_2)_2$. Kleine Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 191°. Aeufserst wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kaltem Benzol (GOLDSTEIN, Ж. 10, 318).

o-Diamidodiphenetol $C_{16}H_{20}N_2O_2$ = $C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).C_6H_3(NH_2).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Hydrazophenetol $(C_2H_5O).C_6H_4.NH.NH.C_6H_4(OC_2H_5)$ mit conc. Salzsäure (MÖHLAU, *J. pr.* [2] 19, 383). — *Darstellung.* Man trägt Hydrazophenetol in eine warme Lösung von salzsäurehaltigem Zinnchlorür ein, kocht einige Zeit und dampft ein. Beim Erkalten krystallisirt das Zinnchlorürdoppelsalz. — Wird aus den Salzen durch NH_3 in Nadeln oder Blättchen gefällt. Schmelzp.: 117°. Destillirt nicht unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert beim Erhitzen mit HJ auf 120° Jodäthyl. Brom scheidet aus der ätherischen Lösung einen moosgrünen Körper ab. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich roth auf Zusatz von Eisenchlorid, $KMnO_4$, Brom oder Chlorkalk. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HCl$. Tafeln oder lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und in kalter conc. Salzsäure. Reducirt sehr leicht Silber-, Gold- und Platinsalze. — $C_{16}H_{20}N_2O_2(HCl.SnCl_2)_2$. Rhombische Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine, gelbliche Krystalle. Unlöslich in Alkohol, Aether und kalter, conc. Salzsäure. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HNO_3$. Nadeln. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.H_2SO_4$. Glänzende Nadeln. Löslich in heifsem Wasser, schwer in absol. Alkohol.

Diphenyldisulfhydrat $C_{12}H_8(HS)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Chlorids der Diphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$ mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkohol, Aether und CS_2, leichter in Benzol. — Das Bleisalz ist braunroth.

Diphenyldisulfacetsäure $C_{16}H_{14}S_2O_4$ = $C_{12}H_8(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Diphenyldisulfhydrat mit Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, DEUTSCH). — Schiffförmige Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in CS_2, Benzol und Aether. Schmelzp.: 252°.

Amidodiphenyldisulfhydrat $C_{12}H_{11}NS_2$ = $NH_2.C_6H_3(HS).C_6H_4(HS)$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Chlorides der Nitrodiphenyldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1411). — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 153°.

Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Phenylphosphat über Kalk (LESIMPLE, *A.* 138, 376; HOFFMEISTER, *A.* 159, 211) oder von Phenol über Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 7, 398; GRAEBE, *A.* 174, 190). Findet sich in kleiner Menge (zu 0,3%) im „Stuppfett" (s. Idryl S. 1274) (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 14). — *Darstellung.* Man mengt 1 Thl. Phenol mit $1^1/_2$ Thln. Bleioxyd, erhitzt anfangs gelinde, dann stärker, schüttelt das Destillat mit Natronlauge und destillirt den ungelösten Antheil. Was über 300° übergeht, wird für sich aufgefangen und aus Alkohol umkrystallisirt (GRAEBE).

Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80—81°; Siedep.: 273° (HOFFMEISTER); 287—288° (i. D.) (GRAEBE). Dampfdichte 5,97 (ber. = 5,82). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Destillirt unzersetzt über glühenden Zinkstaub. HJ ist bei 250° ohne Wirkung. PCl_5 wirkt erst bei 220° und dann chlorirend ein.

Pikrat $C_{12}H_8O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 94° (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 14).

Dibromdiphenylenoxyd $C_{12}H_6Br_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Diphenylenoxyd in CS_2 mit Brom (HOFFMEISTER). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Weingeist, leichter in Benzol, Eisessig und Aether.

Dinitrodiphenylenoxyd $C_{12}H_6(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Diphe-

n rauchender Salpetersäure (HOFFMEISTER). — Undeutliche Krystalle (aus Wein-
ımelzp.: 200°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Aether und

fonsäure $C_{12}H_6O(HSO_3)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Diphenylenoxyd (HOFFMEISTER). — Krystallinisch; zerfließlich. — $Ba.C_{12}H_6S_2O_7 + H_2O$. Nadeln. ;e Lösung besitzt eine blaue Fluorescenz; sie giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

enylensulfid $C_{12}H_8S = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > S$. *Bildung.* Bei wiederholtem Durchleiten ıfe von Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ durch ein rothglühendes Rohr (STENHOUSE, *A.* GRAEBE, *A.* 174, 185). Das Produkt wird fraktionnirt und der bei 300—330° Antheil aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 97°; Siedep.: (i, D.) (G.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem reichlich in Aether und Benzol. Wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor 280° nicht verändert.

enylensulfon $C_{12}H_8.SO_2$. *Darstellung.* Durch längeres Erwärmen von Diphe- mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE; GRAEBE). — Lange Nadeln (aus Alkohol). : 230°. Löslich in Benzol, CS_2, Aether und in heißem Alkohol. Löst sich un- heißer, conc. Salpetersäure und in warmem Vitriolöl.

enylendisulfid $C_{12}H_8S_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} > C_6H_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenyl- l Thiophenol, bei der trocknen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium SE, *A.* 149, 252) und bei der Einwirkung von (1 Thl.) P_2S_5 auf (2 Thle.) Phenol *A.* 179, 178). Entsteht, neben Phenylsulfid, beim Behandeln von Benzol mit efel, in Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 31, 464). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°; Siedep.: 360° (GRAEBE). Un- Wasser, löslich in 400 Thln. kaltem Alkohol (STENHOUSE); ziemlich leicht CS_2, Benzol, Aether. Löst sich unzerrsetzt in warmem Vitriolöl mit intensiv Farbe. Liefert bei der Oxydation ein Sulfon. Wird von HJ und Phosphor nicht angegrffen. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure, sind ohne g.

ıbromid $C_{12}H_6S_2.Br_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lö- Diphenylendisulfid in CS_2 (STENHOUSE). — Schwarze Prismen. Ziemlich löslich d CCl_4. Verliert das Brom langsam an trockner Luft, rasch und unter Ent- von HBr, an feuchter.

enylendisulfon $C_{12}H_8S_2O_4$. *Darstellung.* Durch Oxydation von Diphenylen- t Chromsäuregemisch oder besser mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE). — Säulen oder s Benzol). Schmilzt oberhalb 300°. Destillirt und sublimirt unzersetzt. Fast in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Eisessig und Benzol. :. Giebt beim Glühen mit Natronkalk Benzol und etwas Diphenyl.

le $C_{13}H_{12}O_2$.

ydiphenylmethan $CH_2(C_6H_4.OH)_2$. **Methyläther** $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(C_6H_4$. *Bildung.* Durch Vermischen einer Lösung von 60 g Anisol $C_6H_5.OCH_3$ und ylal in 280 g Eisessig mit einem kalten Gemisch von 36 g Vitriolöl und 280 g TER MEER, *B.* 7, 1200). Nach 24 Stunden neutralisirt man mit Natron und nit Aether aus. — Kleine, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. rhalb 360°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Löslich Farbe in Vitriolöl.

oxydiphenylmethan $CH_2(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. ethandisulfonsaurem Kalium $CH_2(C_6H_4.SO_3K)_2$ mit 2 Thln. Kali (BECK, *A.* — Blättchen oder feine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 158°. Sub- aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich $CHCl_3$, sehr leicht in Aether, unlöslich in CS_2. Wird aus der Lösung in Kali , gefällt. Giebt mit Eisenchlorid, in wässriger Lösung, eine braungelbe Trü- ch Bleiacetat bewirkt eine Trübung. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in oësäure und Phenol. Der Aethyläther wird von CrO_3 zu Diäthoxylbenzophenon $OC_2H_5)_2$ oxydirt. — Das Mononatriumsalz $Na.C_{13}H_{11}O_2$ und Dinatriumsalz O_2 lösen sich leicht und mit grüner Farbe in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_{13}H_{10}O_2$. stalle; unbeständig.

thyläther $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3O)_2.C_{13}H_{10}$. Blätter. Schmelzp.: 48—49°; Siedep.: Leicht löslich in Alkohol und Aether. Ist vielleicht identisch mit dem Pro- Anisol und Methylal (s. oben).

Diäthyläther $C_{17}H_{20}O_2 = (C_2H_5O)_2.C_{13}H_{10}$. Kleine Schuppen. Schmelzp.: 3 (BECK). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{17}H_{16}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{13}H_{10}$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 6 (BECK).

Dibenzoat $C_{27}H_{20}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{13}H_{10}$. Seideglänzende Nadeln (aus Al Schmelzp.: 156°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Tetrabromdioxydiphenylmethan $C_{13}H_8Br_4O_2 = CH_2(C_6H_2Br_2.OH)_2$. *Bil* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Dioxydiphenylmetha Verdunsten bei niederer Temperatur scheidet sich das Additionsprodukt $C_{13}H_{...}$ HBr in gelben Krystallen ab. Dasselbe verliert an der Luft HBr und löst sich in A unter Bildung von Bromäthyl und Abscheidung von Tetrabromdioxydiphenylmethan (I — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 225°. Löslich in Alkohol und Aether.

3. Phenole $C_{14}H_{14}O_2$.

1. **Dioxydibenzyl** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben p benzoësäure, beim Schmelzen von Dibenzyldisulfonsäure mit Kali bei höherer Temp (KADE, *B.* 7, 239). — Blättchen. Schmelzp.: 185°. Sublimirt in Nadeln. Fast unl in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem.

2. **Diphenolaethan** $CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2$. *Darstellung.* Man lässt auf ein ka haltenes Gemisch von Paraldehyd und etwas überschüssigen Phenol $SnCl_4$ eintropfen, fällt beendeter Reaktion mit Wasser und destillirt den Niederschlag mit Wasser. Der nicht flü Rückstand wird bei 0—10 mm Druck destillirt, das Destillat erst mit Ligroïn gewaschen, in kochendem Benzol gelöst und mit Ligroïn bis zur Trübung versetzt (FABINYI, *B.* 11, — Blättchen (aus heißem Wasser). Krystallisirt aus Benzol in Nadeln von der F $2C_{14}H_{14}O_2.C_6H_6$ (?). Schmelzp.: 122°; verkohlt gänzlich bei 230°. Fast unlösli Ligroïn. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelbbraunen Nieders Reducirt aus verdünnter, ammoniakalischer Silberlösung, beim Erwärmen, Silber Spiegelbildung und Entwickelung von Aldehyd (charakteristisch).

Dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schm 152°. Schwer löslich in Benzol und Aether, leichter in Aceton.

Diphenoltrichloräthan $C_{14}H_{11}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_6H_4.OH)_2$. *Darstellung.* Ein Gemisch von (2 Mol.) Phenol und (1 Mol.) Chloral wird bei 0° mit dem gleichen Vo eines Gemisches aus 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. Eisessig übergossen. Sobald das Gemisc zu erhitzen anfängt, gießt man es in Wasser und digerirt den gebildeten Niederschlag wied mit heißem Wasser und krystallisirt ihn aus Benzol-Alkohol um (TER MEER, *B.* 7, 120 Kleine Krystalle. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, A Eisessig, heißem Benzol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird KCl abgesch Liefert beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub Dioxyphenyläthylen $C_{14}H_{10}(OH)_2$.

Diacetat $C_{18}H_{15}Cl_3O_4 = CCl_3.CH(C_6H_4.C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch lä Kochen von Diphenoltrichloräthan mit Essigsäureanhydrid (TER MEER). — Kleine N Schmelzp.: 138°.

4. Dithymol $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O = OH.C_{10}H_{12}.C_{10}H_{12}.OH + H_2O$. *Bildung.* Be

Oxydation von Thymol durch Eisenchloridlösung (DIANIN, *Ж.* 7, 9). — Rhom Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 162°.

5. Dithymoläthan $C_{22}H_{30}O_2 = CH_3.CH.(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *Darstellung.* Man verset

Lösung von 50 Thln. Thymol in 10 Thln. Paraldehyd allmählich mit einem Gemisch g Volume $CHCl_3$ und $SnCl_4$, giebt dann Wasser hinzu und destillirt (mit Wasser) bis CHC Thymol abgetrieben sind. Der Rückstand wird aus Benzol umkrystallisirt (STEINER, *B.* 11 — Kleine Nadeln (aus Benzol), große Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. De unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, schwer in kaltem Benzol, fa löslich in kochendem Ligroïn. Giebt beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Sch säure Thymochinon.

Diäthyläther $C_{26}H_{38}O_2 = (C_2H_5O)_2.C_{22}H_{28}$. Krystallisirt aus Alkohol in k alkoholhaltigen Nadeln, die bei 72° schmelzen und bei 100° den Alkohol verliere bleibt dann eine dickflüssige Masse, die nach einiger Zeit porzellanartig wird. löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Ligroïn (STEINER).

Diacetat $C_{26}H_{34}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{22}H_{28}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dit äthan mit Essigsäureanhydrid auf 160—170° (STEINER). — Kleine Nadeln (aus Al Schmelzp.: 100°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, I und in heißem Ligroïn.

Dibenzoat $C_{36}H_{38}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{22}H_{28}$. *Darstellung.* Aus Dithymoläthan und

...yl bei 150° (STEINER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Destillirt unzer... Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

Dithymoltrichloräthan $C_{22}H_{27}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *Darstellung.* Durch ...schen einer Lösung von (2 Mol.) Tymol in (1 Mol.) Chloral mit der 4—5 fachen Menge ...öl, die mit einem Drittel ihres Volumens Eisessig verdünnt ist (JAEGER, *B.* 7, 1197). — ...tallisirt aus Alkohol in monoklinen Spiefsen, die bei 194° schmelzen (JAEGER, *Soc.* 262) und 1 Mol. Alkohol enthalten. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol Aether. Wird beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub in Dithymoläthan $C_{22}H_{28}(OH)_2$ Dithymoläthylen $C_{22}H_{26}(OH)_2$ übergeführt.

LVII. Phenole $C_nH_{2n-16}O_2$.

Phenol $C_{13}H_{10}O_2$.

o-Methylendiphenylenoxyd $C_{13}H_8O = CH_2\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle O$. *Bildung.* Entsteht, neben ...ol und Diphenyläther $(C_6H_5)_2O$, beim Erhitzen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Chloralumi... (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°; Siedep.: —301° (cor. 315°). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn oder Eisessig. Wird starker Jodwasserstoffsäure bei 180° nicht angegriffen.

Diphenoläthylen $C_{14}H_{12}O_2 = CH_2:C(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenol...chloräthan $CCl_3.CH(C_6H_4.OH)_2$ mit Alkohol und Zinkstaub (TER MEER, *B.* 7, 1202). — ...ne Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 280°. Leicht ...ich in Alkohol, Aether und heifsem Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in CS_2.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}$. Krystalle. Schmelzp.: 213°. Ziemlich schwer ...ich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig; fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Dithymoläthylen $C_{22}H_{28}O_2 = CH_2:C(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Di...moläthan, beim Kochen von Dithymoltrichloräthan mit Alkohol und Zinkstaub (JAEGER, 7, 1198). Das Gemenge beider Phenole wird mit Eisessig behandelt, in welchem ...hymoläthylen löslicher ist; oder man behandelt es mit rothem Blutlaugensalz, dann ...d nur Dithymoläthylen oxydirt, und aus dem gebildeten schwerlöslichen Chinhydron ...t sich Dithymoläthylen regeneriren. — Krystallnadeln. Schmelzp.: 170—171° (JAEGER, ... 31, 263). Liefert bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz Dithymoläthylen...nhydron und mit rothem Blutlaugensalz und Soda Dithymoläthylenchinon.

Dithymoläthylenchinhydron $C_{44}H_{54}O_4$. *Bildung.* Aus Dithymoläthylen und Di...moläthylenchinon. — *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von Dithymoläthylen in ...wachem Weingeist mit rothem Blutlaugensalz (JAEGER, *B.* 7, 1199; *Soc.* 31, 263). — Feine, ...ne Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, aufser Toluol und Chloroform.

Dithymoläthylenchinon $C_{22}H_{26}O_2 = CH_2:C\langle{C_{10}H_{12}.O \atop C_{10}H_{12}.O}$. *Darstellung.* Man versetzt ...e Lösung von Dithymoläthylen in schwachem Alkohol mit wenig Soda (oder Ammoniumcar...at) und dann mit rothem Blutlaugensalz (JAEGER). — Dunkelrothe Krystalle (aus $CHCl_3$). ...hmelzp.: 215°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; löst sich nur in $CHCl_3$ ...cht auf. Wird von Säuren und Alkalien rasch zersetzt. Wird von SO_2, oder besser ...n einem Gemenge von Zinkstaub und Essigsäure, leicht in Dithymoläthylen zurück ver...ndelt. Vermischt man die Lösungen von Dithymoläthylen und Dithymoläthylenchinon, scheidet sich beim Abdampfen Dithymoläthylenchinhydron ab.

β- und γ-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ - s. S. 1051.

LVIII. Phenole $C_nH_{2n-18}O_2$.

...enole $C_{14}H_{10}O_2$ (Dioxyanthracen) $C_{14}H_8(OH)_2$.

1. **α-Dioxyanthracen** (Chrysazol). *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) α-anthracen...ulfonsaurem Natrium mit 5 Thln. KOH, bis die dick gewordene Masse sich wieder ver...sigt (LIEBERMANN, *B.* 12, 185). — Gelbe Blätter oder Nadeln. Zersetzt sich bei 220°, ...e zu schmelzen. Ungemein leicht löslich in Alkohol; die gelbe Lösung fluorescirt

stark blau. Eisenchlorid oder Brom bewirken in der alkoholischen Lösung eine bl Färbung. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; die Lösungen werden beim Er an der Luft grün. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizucker einen orangef Niederschlag. Das Diacetat wird von CrO_3 in Chrysazindiacetat $C_{14}H_4O_2(C$ übergeführt.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chrys Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol-E Schmelzp.: 184°.

2. **β-Dioxyanthracen** (Rufol) $OH.C_6H_3.C_2H_2.C_6H_3.OH$. *Bildung.* Beim Sch von β-Anthracendisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1615). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Gleicht sehr dem Chrysazol. Zersetzt sich vo Schmelzen. In Alkohol sehr leicht löslich; die Lösung fluorescirt stark blau. und HNO_3 wirken heftig ein, erzeugen aber keine Phtalsäure. Das Diacetylderiv bei der Oxydation in Anthrarufin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ über.]

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_8$. Blättchen. Schmelzp.: 196—198°.

Dibenzoat $C_{28}H_{18}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{14}H_8$. Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.

LIX. Phenole $C_nH_{2n-20}O_2$.

Phenole $C_{16}H_{12}O_2$.

1. **α-Phenylen-α-Naphtylenoxyd** $C_{16}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!>\! O$. *Bildung.* Beim E von 1 Thl. Phenol und 1 Thl. α-Naphtol mit 4 Thln. PbO (ARX, *A.* 209, 1 Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 178°. Sublimirt bei 280° und destillirt o 360°. Leicht löslich in heifsem Chloroform, Benzol, CS_2 und Aether, schwer in A und Eisessig. Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub nicht reducirt. Löst sich in w Vitriolöl mit grüner Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure roth wird. von Chromsäure in eine Verbindung $C_{16}H_8O_3$ (s. u.) übergeführt. PCl_5 wirkt substit

Pikrat $C_{16}H_{10}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 165°. Ziemlich löslich in Benzol; wird von Alkohol zerlegt.

Dichlorphenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8Cl_2O$. *Darstellung.* Durch Einleit Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Phenylennaphtylenoxyd oder durch Erhitzen d mit PCl_5 (ARX). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 245°. Aeufserst wenig löslich in A und Aether, schwer in Benzol.

Dibromphenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8Br_2O$. Weifse Nadeln (aus Benzol). Schm 284°. Löslich in viel Benzol, fast unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig. von Natronlauge nicht angegriffen (ARX).

Dinitrophenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Be einer eisessigsauren Lösung von $C_{16}H_{10}O$ mit Salpetersäure (ARX). — Krystallisirt Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in Aether, Toluol und Eisessig, schwerer in Alkoh

Tetrasulfonsäure $C_{16}H_6O(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von $C_{16}H$ 10 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (ARX). — Die freie Säure bildet weifse Kryst chen. — $Ba_2.C_{16}H_6S_4O_{13} + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

Dioxyd (Phenylennaphtylenoxydchinon) $C_{16}H_8O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_4O_2 \end{matrix} \!\!>\! O$ (?) *stellung.* Durch Behandeln von Phenylennaphtylenoxyd mit CrO_3 und Essigsäure (A Krystallisirt schwer in röthlichgelben Prismen (aus Benzol und Alkohol). Löslich in öl mit grüner Fluorescenz. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, und Benzol, schwieriger in Aether. Löslich in ätzenden und kohlensauren A mit rother Farbe. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt. Isomer mit dem aus Phenylnaphtylcarbazol (S. 1277).

2. **β-Phenylennaphtylenoxyd** $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!>\! O$. *Bildung.* Entsteht, neben viel β- tylenoxyd, beim Erhitzen von β-Naphtol mit überschüssigem Phenol und PbO Beim Glühen von Phenylennaphtylenoxydchinon $C_{16}H_8O_3$ (aus Phenylnaphtylc $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!>\! NH$ (S. 1277) mit Zinkstaub (GRAEBE, KNECHT, *A.* 202, 15). — Gelbliche chen. Schmelzp.: 296° (A.); 300° (G., K.). Leicht löslich in Toluol, schwieriger essig, sehr wenig löslich in heifsem Alkohol oder Aether. Löst sich in warmem V

enrother Farbe, die allmählich in blau übergeht. Auf Wasserzusatz wird dann ingeroth fluorescirende Lösung erhalten. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure einen gelben, chinonartigen, in Alkalien löslichen Körper.

LX. Phenol $C_nH_{2n-22}O_2$.

riphenylmethan $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln lkoholischen Lösung von Benzaurin $C_{19}H_{13}O(OH)$ (Produkt der Einwirkung von ichlorid $C_6H_5.CCl_3$ auf Phenol) mit Zink und Salzsäure (DOEBNER, *B.* 12, 1464). Behandeln von Diamidotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$ mit wässriger sal- · Säure (O. FISCHER, *A.* 206, 153). — Glänzende, gelbliche Nadeln (aus wässrigem l). Schmelzp.: 161°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht hol, Aether, Eisessig. Löst sich in Alkalien farblos auf. Wird von $K_2Cr_2O_7$, in rer Lösung, sehr unvollständig in Benzaurin zurückverwandelt. Durch eine alka- Lösung von rothem Blutlaugensalz entsteht ein anderes Oxydationsprodukt, das oth und amorph ist und sich nicht in Alkalien löst.

LXI. Phenole $C_nH_{2n-26}O_2$.

le $C_{20}H_{14}O_2$.

Dinaphtol $OH.C_{10}H_6.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von α-Naphtol Eisenchlorid (DIANIN, *Ж.* 6, 183). — *Darstellung.* Man lässt eine kochend gesättigte, Lösung von α-Naphtol erkalten und giebt dann allmählich Eisenchloridlösung hinzu, entstandene Niederschlag hell violettroth erscheint. Dann wird der Niederschlag ab- mit Wasser ausgekocht, hierauf 2—3 mal mit Benzol ausgekocht und endlich aus Alkohol allisirt. — Silberglänzende, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 300°. Unlöslich in , ziemlich leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Aether, schwer in $CHCl_3$ und Sublimirbar, zerfällt aber bei der Destillation unter Abscheidung von α-Naphtol. koholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung und einen gefärbten Niederschlag. Wird von Reduktionmitteln nicht angegriffen.

ibenzoat $C_{34}H_{22}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{12}$. Längliche, rhombische Tafeln (aus Xylol). zp.: 253°. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Dinaphtol $OH.C_{10}H_6.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Naphtol mit loridlösung (DIANIN, *Ж.* 6, 187), in ätherischer Lösung (MERZ, WEITH, *B.* 14, — Flache Nadeln (aus Alkohol); grofse, schiefe Prismen (aus CS_2 und Alkohol). ch in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether, in $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine schwache grünliche Färbung, die beim n lebhaft roth und zuletzt braun wird. Wird von Reduktionsmitteln nicht an- n. Liefert mit Zinkstaub αα-Dinaphtyl (MERZ, WEITH). Verändert sich nicht chmelzen mit Kali.

onobenzoat $C_{27}H_{18}O_3 = C_7H_5O_2.C_{20}H_{12}.OH$. *Bildung.* Entsteht in kleiner , neben dem Dibenzoat, beim Behandeln von überschüssigem β-Dinaphtol mit nzoyl. Ist in Alkohol löslicher als das Dibenzoat (DIANIN). — Rhombische Schmelzp.: 204°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

benzoat $C_{34}H_{22}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{12}$. Vierseitige Prismen (aus Alkohol). zp.: 160°.

Dinaphtylenoxyd $C_{20}H_{12}O = \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \rangle O$. *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Naphtol mit 3 Thln. PbO (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 210, 134). Bei längerem Kochen Naphtol an der Luft (MERZ, WEITH, *A.* 14, 195). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 82,5° (M., W.); 184° (K., U.). Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich ohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol. Wird von Zinkstaub und HJ nicht ange- PCl_5 wirkt substituirend.

krat $C_{20}H_{12}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 173° (MERZ, WEITH); KNECHT, UNZEITIG). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

chlordinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Cl_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln von $C_{20}H_{12}O$ 5 Thln. PCl_5 (K., U.). — Krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 51°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibromdinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Br_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen der Lösung von $C_{20}H_{12}O$ in CS_2 mit Brom (K., U.). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 287°. Schwer löslich in Benzol und Eisessig (K., U.).

Dinitrodinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen der Lösung von $C_{20}H_{12}O$ in 12 Thln. Eisessig mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) auf 100° (K., U.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). Schmelzp.: 270°.

Tetrasulfonsäure $C_{20}H_8O(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. $C_{20}H_{12}O$ mit 10 Thln. Vitriolö lauf 100° (K., U.). — Die freie Säure ist krystallinisch. — $Ba_2.C_{20}H_8S_4O_{13} + 2H_2O$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser; die Lösung hat eine blaue Fluorescenz.

β-Dinaphtylenoxyd $\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\!>\!O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Naphtol mit Bleioxyd (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 210, 138). Bei längerem Kochen von β-Naphtol an der Luft (MERZ, WEITH, *B.* 14, 200). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 161° (M., W.); 158° (K., U.). Destillirt unzersetzt. Spärlich löslich in kochendem Weingeist; nicht erheblich löslich in kaltem Eisessig und Benzol. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit rosarother Farbe (α-Dinaphtylenoxyd ist darin unlöslich), die beim Erwärmen rothviolett und dann dunkelblau wird. Auf Wasserzusatz liefert die blaue Lösung eine orangerothe, stark fluorescirende Flüssigkeit.

Pikrat $C_{20}H_{12}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Zinnoberrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 135°. Weniger beständig als das Pikrat des α-Dinaphtylenoxyds (K., U.). Schmelzp.: 170—171° (MERZ, WEITH).

Dichlordinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Cl_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf β-Naphtylenoxyd. — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 245° (K., U.). Löst sich in kaltem Vitriolöl mit rothbrauner Farbe, die beim Erhitzen violett wird. Beim Erwärmen mit Vitriolöl und etwas HNO_3 tritt eine tiefgrüne Färbung ein, die bei längerem Erhitzen roth wird und schliefslich fast ganz verschwindet.

Dibromdinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Br_2O$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 247° (K., U.). Löst sich in kaltem Vitriolöl, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure mit lichtgrüner Farbe, die blau, rothviolett und endlich kirschroth wird.

Dinitrodinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$. Orangerothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 221° (K., U.). Löslich in Vitriolöl mit dunkelgrauer Farbe.

Tetrasulfonsäure $C_{20}H_8O(SO_3H)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. β-Dinaphtylenoxyd mit 5 Thln. H_2SO_4 auf 100° (K., U.). — $Ba_2.C_{20}H_8S_4O_{12} + 2H_2O$. Schuppen; in Wasser ziemlich schwer löslich. Die Lösung fluorescirt stark blauviolett.

Phenole mit 3 Atomen Sauerstoff.

LXII. Phenole $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Phenole $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

1. **Pyrogallol** (Pyrogallussäure). *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Gallussäure: $C_6H_2(OH)_3(CO_2H) = CO_2 + C_6H_3(OH)_3$ (BRACONNOT, *A.* 1, 26; PELOUZE, *A.* 10, 159) und von Buchenholz. Im Buchenholzkreosot finden sich die Dimethyläther des Pyrogallols und seiner Homologen (HOFMANN). Beim Erhitzen von α- oder β-Chlorphenolsulfonsäure mit Aetzkali auf 180—190° (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 136). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 1 Thl. Gallussäure mit 2 Thln. gröblich gepulvertem Bimsstein im CO_2-Strome (LIEBIG, *A.* 101, 48). — 1 Thl. Gallussäure wird mit 3 Thln. Wasser im Bronzedigestor auf 200—210° erhitzt. Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vacuum (LUYNES, ESPERANDIEU, *Z.* 1865, 702). — Dünne Blätter und Nadeln. Schmelzp.: 115°; Siedep.: 210° (PELOUZE). Spec. Gew. = 1,453 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Schmeckt bitter. Giftig: 2—4 g tödten einen Hund unter denselben Erscheinungen (Sauerstoffentziehung?), wie bei der Phosphorvergiftung (PERSONNE, *Z.* 1869, 728). — Löslich in $2\frac{1}{4}$ Thln. Wasser von 13° (BRACONNOT). Löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkalien absorbirt rasch Sauerstoff und bräunt sich. (Anwendung des Pyrogallols in der Gasanalyse.) Am wirksamsten ist eine Lösung von je 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,050); bei stärkerer Concentration der Kalilauge wird weniger Sauerstoff absorbirt (WEYL, ZEITLER, *A.* 205, 264). Hierbei entsteht etwas Kohlenoxyd (CALVERT, CLOËZ, *A.* 130, 248). Bei der Absorption von reinem Sauerstoff wird mehr CO gebildet, als bei der Absorption von Luft (BOUSSINGAULT, *A.* 130, 249). — Reducirt

ilber- und Quecksilberoxydullösungen (Anwendung des Pyrogallols in der Photo-
Reine Eisenoxydullösungen geben mit Pyrogallol nur eine weiße Trübung, lie Eisenlösung aber etwas Eisenoxyd, so entsteht eine blaue Färbung (GMELIN, 803; JACQUEMIN, *Bl.* 21, 222). Mit überschüssigem Eisenoxydsalz entsteht ochinon (Purpurogallin). Dieser Körper bildet sich auch bei der Oxydation von ol durch Chromsäure, Silbernitrat, Kaliumhypermanganat, freien Sauerstoff. ıe Lösung von Pyrogallol in (3 Mol.) Kalilauge der Wirkung von Ozon ausge- ı entsteht eine zweibasische Säure $C_8H_6O_7$. Mit Brom entsteht Tribrompyro- Chlorgas bildet Leukogallol $C_{18}H_8Cl_{12}O_{12}$. Mit Chlorjod entstehen bei 300° $_6Cl_6$ und CO_2, aber kein Perchlorbenzol (RUOFF). Säurechloride liefern Säure- (mit Chloracetyl entsteht Pyrogalloltriacetat). Beim Glühen mit Zinkstaub tritt ıuf. Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 130° Pyrogallocarbonsäure und Gallocarbonsäure $C_8H_6O_7$.

pfindliche Reaktion auf Pyrogallol. Eine wässrige Lösung von Pyrogallol rch salpetrige Säure gebräunt (SCHÖNBEIN, *Fr.* 1, 319).

halten des Pyrogallols: RÖSING, *J.* 1857, 315; JACQUEMIN, *Bl.* 21, 435.

$_6O_3.NH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Pyrogallollösung ESPERANDIEU, *A. Spl.* 6, 252). — Krystalle.

bt eine ammoniakalische Pyrogallollösung 14 Tage lang stehen, so bildet sich braunes ılleïn $C_{18}H_{20}N_6O_{10}$, das mit vielen Metalloxyden Niederschläge giebt (RÖSING, *J.* 9).

$_6O_3$.PbO. *Bildung.* Durch Fällen von Pyrogallolammoniak mit Bleinitrat (BERZE- Krystallinisch. Geht beim Behandeln mit starkem Ammoniak in das Salz $C_6H_6O_3$. er. — $4C_6H_6O_3.3PbO$. *Bildung.* Beim Fällen von Pyrogallol mit Bleizucker (STEN 1. 45, 4). — $C_6H_5(SbO)O_3$. *Bildung.* Durch Fällen von Pyrogallol mit Brechweinstein *J.* 1858, 258). — Blättchen.

ıethyläther $C_8H_{10}O_3 = OH.C_6H_3(OCH_3)_2$. *Vorkommen.* Im Buchenholzkreosot NN, *B.* 11, 333). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrogallol mit (2 Mol.) Aetz- l (2 Mol.) Jodmethyl auf 150—160° (HOFMANN). — Prismen (aus Wasser). p.: 51—52°; Siedep.: 253°. Die Alkalisalze bräunen sich nicht an der Luft. mit conc. Salzsäure bei 100° in Chlormethyl und Pyrogallol. Geht beim Be- mit Kaliumdichromat und Essigsäure oder mit Chlor, Salpetersäure, Eisenchlorid in Cörulignon $C_{12}H_4O_2(OCH_3)_4$ (S. 1373) über.

:hyläther $C_8H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3(OC_2H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) ol mit (3 Mol.) Aetzkali und (3 Mol.) äthylschwefelsaurem Kalium und absolu- :ohol auf 100° entstehen alle drei Pyrogalloläthyläther (BENEDIKT, *B.* 9, 125). — produkt wird mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und der .d mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, wäscht den Rückstand mit chen Volumen Wasser und behandelt ihn dann mit einer unzureichenden Menge Natron. löst sich nur der Monoäthyläther. Das Ungelöste schüttelt man mit viel überschüssiger e, wodurch der Triäthyläther gefällt wird, der Diäthyläther aber in Lösung geht (HOFMANN, 98). — Besser ist es, das Gemisch der 3 Aether mit Wasser zu destilliren, wodurch äthyläther und ein Theil des Diäthyläthers übergehen; diese beiden Verbindungen wer- dem Destillate durch Schütteln mit Aether gewonnen. Den nicht flüchtigen Rückstand man mit Aether aus, verdunstet den Aether, kocht den Rückstand mit Benzol aus und ihn endlich, wobei noch Pyrogallussäureäther übergehen. Die verschiedenen Destillate beim Stehen Krystalle von Mono- und Diäthyläther aus, die man mit kaltem Benzol t. Dadurch geht der Diäthyläther in Lösung, den man aus sehr verdünntem Alkohol ıllisirt. Den Monoäthyläther krystallisirt man aus heißem Benzol um. Die Antheile, len Triäthyläther enthalten, behandelt man mit Kalilauge (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, Nadeln. Schmelzp.: 95° (B.) Mit Wasserdämpfen flüchtig. Mäßig löslich in Wasser, leicht in heißem, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Leicht n verdünntem Alkohol, sehr schwer in kaltem Benzol. Giebt mit Eisenoxydul- ine blauviolette Färbung. Wird von Oxydationsmitteln heftig angegriffen. Die schen Lösungen bräunen sich rasch an der Luft. Beim Einleiten von salpetriger ı die ätherische Lösung entsteht Mononitropyrogalloläthyläther.

ıthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = OH.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung* und *Darstellung* siehe noäthyläther. — Krystalle (aus sehr schwachem Alkohol). Schmelzp.: 79° (HOF- Siedep.: 262° (BENEDIKT). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in ver- ı, kaltem Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Lösung in Natronlauge ich nicht an der Luft. Wird von Oxydationsmitteln in Aethylcörulignon $C_{12}H_4O_2$ übergeführt. Salpetrige Säure, in die ätherische Lösung des Aethyläthers ge- zeugt Nitropyrogalloldiäthyläther und salpetersauren Aethylcedriret (s. 6 atomige S. 1373).

Triäthyläther [illegible] *Bildung.* Siehe den Monoäthy[illegible] HOFMANN. — [illegible] Schmelzp.: 39°. Unlöslich in [illegible] [illegible] heftig angegriffen.

Aethylenäther [illegible] *Bildung.* Durch Digeriren v[illegible] [illegible] KOH und Alkohol bei [illegible] Destillat in Aether gelöst [illegible] Aethylenäther in Lösung. — [illegible] Löst sich in Alkalien. Beim [illegible] entstehen bromhaltige, bei [illegible]

Pyrogallolanhydrid [illegible] *Bildung.* Beim Erhitzen [illegible] Salzsäure auf 180° (BÖTTINGER [illegible] Zustande unlöslich in heifsem W[illegible] [illegible] Färbt thierische Haut in schwarz gefä[illegible]

Pyrogalloltriacetat [illegible] *Bildung.* Aus Pyrogallol [illegible] NACHBAUR [illegible] — Krystalle. Sublimirbar. Fast unlöslic[illegible] Wasser.

Dimethylätheracetat [illegible] *Bildung.* Aus [illegible] HOFMANN, *B.* 11, 337). — [illegible] Masse. [illegible] in das Chinon $C_8H_8O_4$ über [illegible]

Pyrogallotriglykolsäure [illegible] *Bildung.* Man sch[illegible] 12 Thle. Pyrogallol und [illegible] Thln. Monochloressigsäure zusammen und giebt allmä[illegible] [illegible] Thle. Natronlauge (spec. Gew. = [illegible]) hinzu und kocht längere Zeit. Dann [illegible] man verd. Salzsäure hinzu und krystallisirt die gefällte Säure aus Wasser um. [illegible] $-3C_2H_3ClO_2 = C_{12}H_{12}O_9 - 3HCl$ (GIACOSA, *J. pr.* [2] 19, 398). — Lange, rhomb[illegible] Nadeln. Schmelzp.: 198°. Löslich in 77,5 Thln. Wasser von 14,5°. — $K_3.C_{12}H_9O_9$ [illegible] Zerfliefslich, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt auf Zusatz von Essigsäure das krystallin[illegible] in kaltem Wasser lösliche Salz $K.C_{12}H_{11}O_9 + H_2O$.

Pyrogallolcarbonäthyläther $C_9H_8O_4 = C_6H_3(O_2).CO(OC_2H_5)$. *Bildung.* Bei[illegible] handeln von Pyrogallol mit festem Kali und Chlorameisenester. $C_6H_3(OK)_3 + 3Cl.CO_2$[illegible] $= C_6H_3(O_2).CO(OC_2H_5) + (C_2H_5)_2CO_3 + 3KCl + CO_2$ (BENDER, *B.* 13, 698). — Perm[illegible] glänzende Schüppchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 105°. Wird durch conc. [illegible] bei 200° und durch Natronlauge, schon in der Kälte, verseift. Liefert beim Erhitze[illegible] Anilin Pyrogalloläthyläther und Carbanilid. $C_9H_8O_4 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_3(OH)_2(O$[illegible] $+ CO(NH.C_6H_5)_2$.

Pyrogalloldibenzoat $C_{20}H_{14}O_5(?) = (OH)C_6H_3(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus [illegible] gallol und Chlorbenzoyl (NACHBAUR). — Harzig. Sehr leicht löslich in Alkohol [illegible] Aether.

Dimethylätherbenzoat $C_{15}H_{14}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(OCH_3)_2$. Schmelzp.: 118° [illegible] MANN, *B.* 12, 1373).

Aethylenätherbenzoat $C_{15}H_{12}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(O_2.C_2H_4)$. *Bildung.* Aus Aethylenäther und Benzoylchlorid (MAGATTI, *B.* 12, 1862). — Nadeln. Schmelzp.: [illegible] Leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Pyrogallolcyanid $(C_6H_6O_3.CN)_x$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas i[illegible] wässrige Pyrogallollösung (LOEW, *J. pr.* [2] 15, 326). — Krystallinischer Nieders[illegible] Wenig beständig. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, rasch bei 100°. Zerfällt [illegible] Erwärmen mit conc. Salzsäure in Pyrogallol, CO_2, NH_3 und wenig Oxalsäure.

Pyrogallol und Chlor. 1. **Mairogallol** $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$. *Darstellung.* Man [illegible] Chlor in ein abgekühltes Gemisch von 5 g Pyrogallol und 10 ccm Eisessig, bis eine hell orang[illegible] Lösung entsteht. Dann wird die Flüssigkeit auf 70° erhitzt und noch 20 Min. lang Chlor [illegible] geleitet, die Flüssigkeit rasch abgekühlt, 3 ccm conc. Salzsäure hinzugefügt und noch 1 S[illegible] lang Chlor durchgeleitet. Nach 24stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystal[illegible] sammelt und aus (5 Thln.) kochendem Eisessig umkrystallisirt (STENHOUSE, GROVES, *A.* [illegible] 237). — Orthorhombische Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 190°. Unlöslic[illegible] Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, ungemein leicht in Aether, fast unlöslic[illegible] kalter Essigsäure (spec. Gew. = 1,045), unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Zersetzt sic[illegible] längerem Kochen mit Wasser oder Eisessig.

2. **Leukogallol** $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$. *Darstellung.* Ein Gemisch von 10 g Pyro[illegible] und 20 g Eisessig wird in der Kälte mit Chlor gesättigt, dann fügt man 5 ccm conc. Sal[illegible] hinzu und leitet einen raschen Chlorstrom hindurch. Der entstandene Niederschlag wir[illegible]

aschen, in Aether gelöst und die filtrirte ätherische Lösung mit $^1/_3$ Vol. Benzol ver- :NHOUSE, GROVES). — Krystallinische Krusten, aus kleinen Nadeln bestehend. ınter Entwickelung von HCl und Wasser bei 104°. Leicht löslich in Wasser ıol, etwas weniger in Aether, unlöslich in CS_2 und Ligroïn, wenig löslich in ı Benzol.

gallol und Brom. 1. **Tribrompyrogallol** $C_6Br_3(OH)_3$. *Bildung.* Beim .reiben von Pyrogallol mit Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 250). — Glänzende, leln des rhombischen Systems. Löslich in heifsem Wasser.

thogallol $C_{18}H_4Br_{14}O_6$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tribrompyrogallol und Wasser (STENHOUSE, *A.* 177, 191). — *Darstellung.* Man trägt nach und l. Pyrogallol in 1 Thl. Brom ein, giebt dann 30 Thle. Wasser hinzu, schüttelt um iger Lösung, und erwärmt 10 Min. lang auf 70—80°. Der Niederschlag wird aus ·stallisirt. — Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in S_2, Benzol, schwerer in Ligroïn. Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol oder beim it Wasser.

›indung $C_{18}H_7Br_{11}O_9$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Alkalien auf Xan- $C_{18}H_4Br_{14}O_6 + 3NaOH = C_{18}H_7Br_{11}O_9 + 3NaBr$ (STENHOUSE). — *Darstellung.* elt eine kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. Xanthogallol in 10 Thln. Aether mit 2 Thln. gesättigten Sodalösung. Es scheidet sich das Natriumsalz ab, das man in 8 Thln. theilt und durch verd. Schwefelsäure zersetzt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 130°. heifsem Benzol und CS_2, sehr leicht in Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn. ich mit der Zeit. Verhält sich wie eine Säure. — Das Natriumsalz bildet hell- chen. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, leicht in Alkohol. Die zersetzen sich beim Kochen. Mit Metallsalzen giebt das Natriumsalz Niederschläge.

›pyrogallol $C_6H_5(NO_2)O_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet bei 0° salpetrige Säure ›sung von 20—30 g Pyrogallol in 250—350 ccm Aether, bis CO_2 zu entweichen be- nn schüttelt man mit Eiswasser, lässt den Aether freiwillig verdunsten, wäscht den mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus kochendem Wasser um (BARTH, *M.* 1, Lange, dünne, bräunlichgelbe Nadeln oder dicke, rhombische Prismen. Verliert las Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 205°. Sehr wenig kaltem Wasser, leicht in heifsem. Giebt mit Kalkwasser eine tiefdunkelrothe, chlorid eine grüne Färbung.

yläther $C_8H_9NO_5 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2(NO_2).OC_2H_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim ı einer ätherischen Lösung von Pyrogallolmonoäthyläther mit salpetriger Säure (s. S. 1324) (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 214). — Goldgelbe Blättchen oder flache Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser, wird matt und schmilzt dann bei 139°. ı Alkalien mit rother Farbe.

hyläther $C_{10}H_{13}NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln erischen Lösung von Pyrogalloldiäthyläther mit salpetriger Säure (WESELSKY, r). — Fast weifse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 123°. Löslich en mit gelber Farbe. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

trotripyrogalloltriäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_7 = C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* setzen einer eisessigsauren Lösung von Pyrogalloltriäthyläther mit einer Lösung etersäure in Eisessig (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 217). — Hellgelbe, glänzende ıus Alkohol). Schmelzp.: 73°.

itropyrogalloltriäthyläther $C_{12}H_{15}N_3O_9 = C_6(NO_2)_3(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim sen von Pyrogalloltriäthyläther mit conc. Salpetersäure (WESELSKY, BENEDIKT,). — Gelbliche Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 93°.

iopyrogallol $C_6H_7NO_3 = C_6H_2(NH_2)(OH)_3$. *Darstellung.* Aus Nitropyrogallol mit Salzsäure (BARTH, *M.* 1, 884). — Oxydirt sich äufserst leicht. Schüttelt man die es salzsauren Salzes mit etwas Natronlauge, so entsteht eine intensiv blaue — $C_6H_5(NH_2)O_3.HCl$. Bräunliche Nadeln. Zerzetzt sich, in wässriger Lösung, rasch heidung blauer Flocken.

›enzolpyrogallol $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_2(OH)_3$. *Bildung.* Beim Ver- ıer alkalischen Pyrogallollösung mit Diazobenzolnitrat (STEBBINS, *B.* 13, 44). — ›the Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eis- Nitrobenzol. Färbt Seide und Wolle orangegelb.

›gallolschwefelsäure $C_6H_6SO_6 = (OH)_2.C_6H_3(SO_4H)$. *Darstellung.* In eine Lösung von 33 Thln. Kali in 33 Thln. Wasser werden 25 g Pyrogallol eingetragen ıf 70 Thle. fein gepulvertes $K_2S_2O_7$. Man digerirt 2—3 Stunden lang bei 60°, neutralisirt :u mit K_2CO_3 und giebt das doppelte Volumen absoluten Alkohols hinzu. Man filtrirt, setzt ıt absoluten Alkohol, so lange noch Flocken gefällt werden, filtrirt abermals und fällt das pyrogallolschwefelsaure Salz aus (BAUMANN, *B.* 11, 1913). — $C_6H_5SO_6.K$. Nadeln.

Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünn
säure in Pyrogallol und Schwefelsäure. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid ei
Färbung, die durch Spuren von Alkalien in Blau und bei mehr Alkali in Rothviolett i

Pyrogallolsulfonsäure $C_6H_6SO_6 + \frac{1}{2}H_2O = (OH)_3.C_6H_2(SO_3H) + \frac{1}{2}H_2O$
dung. Beim Auflösen von Pyrogallol in Schwefelsäure (PERSONNE, *Bl.* 12, 169; 20,
Darstellung. Man reibt 25 g Pyrogallol mit 10 ccm $H_2S_2O_7$ zusammen, erwärmt 10
lang im Wasserbade und presst die gebildete Sulfonsäure zwischen Thonplatten ab (SCH
178, 179). — Sehr hygroskopische Krystalle. Giebt beim Schmelzen mit Kali blo
gallol (?). Beim Erhitzen mit trockener Arsensäure auf 150° entsteht Gallhumin (
Zersetzt sich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Pyrogalloltriacetat und in ein in
kaum lösliches, orangefarbenes Krystallpulver [Acetgallhumin $C_6H(C_2H_3O)O$
$C_6H_5SO_6.K + 2H_2O$. Grofse, rhombische Prismen, sehr löslich in Wasser, fast unlöslich
lutem Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blauschwarze Färbung.

Anhydrid $C_{12}H_{10}S_2O_{11} = C_6H_2(OH)_2.SO_2.OC_6H_2(OH)_2(SO_3H)$. *Bildung.* B
hitzen von Pyrogallolsulfonsäure mit 6—8 Thln. $POCl_3$ auf 60° und dann auf 9
(SCHIFF). Man reinigt das Produkt durch Lösen in Wasser und Fällen mit Sa
— Flockige Masse. Sehr löslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit Salzsäure i
gallolsulfonsäure über.

Beim Erwärmen des Anhydrides $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ mit Essigsäure und Essig
hydrid entsteht das **Pentacetylanhydrid** $C_{12}H_5(C_2H_3O)_5S_2O_{11}$. Dasselbe kry
aus Alkohol in kleinen, orangerothen Krystallen, löst sich nicht in Wasser, aber i
lien. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, ohne Zusatz von Essigsäure,
Anhydrid scheint ein Tetracetylderivat $C_{12}H_6(C_2H_3O)_4S_2O_{11}$ zu entstehen.

Pyrogalloldisulfonsäure $(OH)_3C_6H(SO_3H)_2$. *Bildung.* Entsteht bei d
wirkung von Schwefelsäure auf Pyrogallol (?) (PERSONNE).

Pyrogallol und Aldehyde. 1. **Pyrogallol** und **Ameisenaldehyd.** L
Pyrogallol in nicht überschüssigem, wässerigem Methylenacetat, so erstarrt die Flü
auf Zusatz von ganz conc. Salzsäure, sehr bald zu einem Brei durch Ausscheidu
amorphen Körpers, der in Wasser löslich, in Salzsäure aber unlöslich ist. Beim
mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure geht er in kleine Nadeln über, die in
so gut wie unlöslich sind (BAEYER, *B.* 5, 1096).

2. **Pyrogallol, Acetaldehyd** und conc. HCl: BAEYER, *B.* 5, 26.

3. **Pyrogallol** und **Furfurol** verbinden sich beim Benetzen mit einer Spur S
zu einer indigblauen Substanz, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst und daraı
Salzsäure in blauen Flocken gefällt wird (BAEYER, *B.* 5, 26).

2. **Phloroglucin** $C_6H_6O_3 + 2H_2O(OH:OH:OH = 1:3:5)$ (?). *Bildung.*
Spaltung des Phloretins mit Kali (HLASIWETZ, *A.* 96, 120). Beim Schmelzen von
cetin (HLASIWETZ, *A.* 112, 98, nach GRIMAUX entsteht hierbei isomeres Que
cin), Maclurin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 357), Catechin, Kino (HLASIW
134, 118), Gummigutt (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 68), Scoparin (HLASIWETZ,
190), Drachenblut (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 283) mit Kali. Beim Behand
Morin $C_{12}H_8O_5$ mit Natriumamalgam oder mit Kali (HLASIWETZ, *A.* 143, 297
Schmelzen von Phenoltrisulfonsäure oder Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 41
Phenoglucin S. 1367), Resorcin (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503) mit Natron. —
lung. Aus Maclurin (Abfall der Fabrikation von Gelbholzextrakt). Man schmilzt 1 Thl
rin mit 3 Thln. Kali und etwas Wasser, bis die Masse breiig zu werden anfängt. D
man die Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether a
Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt.
wird die Protokatechusäure abgeschieden und das Phloroglucin bleibt allein in Lösun
Filtrat vom Bleiniederschlage behandelt man mit H_2S und verdunstet die Lösung oder
sie mit Aether aus (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 358; BENEDIKT, *A.* 185, 114
Resorcin. Man schmilzt 1 Thl. Resorcin etwa 25 Minuten lang mit 6 Thln. Aetzna
die stürmische Gasentwickelung nachlässt, und die Masse hell chokoladenfarbig geworden is
löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit verd. Schwefelsäure an, filtrirt und schüt
Filtrat mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und das ausgeschiedene Phlorogluc
krystallisirt (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503). Etwa beigemengtes Resorcin entfernt ma
Erhitzen des von Zeit zu Zeit angefeuchteten Phloroglucins auf 100°, wobei Resorcin v
mirt (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 954). — Grofse, rhombische Tafeln und Blättchen (aus W
Schmelzp.: 206° (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 419); 209° (TIEMANN, WILL). Verli
Krystallwasser bei 100°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schmeckt süfslich.
löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird aus der wässerigen Lösung zum
durch NaCl gefällt. Lässt sich aus alkalischen Lösungen durch Aether leichter aus

s sauren (T., W.). Giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Reducirt ᴋɢ'sche Lösung. Verbindet sich mit Alkalien (HLASIWETZ, *A.* 119, 202). Giebt letallsalzen keine Fällung, blos Bleiessig bewirkt einen Niederschlag. Verbindet ait Ammoniak zu Phloramin. Wird beim Erhitzen für sich oder mit Salz- oder sserstoffsäure in Phlorglucid $C_{12}H_{10}O_5$ übergeführt. Chlor, in eine wässerige Phloro-lösung geleitet, bildet Dichloressigsäure. $C_6H_6O_3 + 12Cl + 3H_2O = 3C_2H_2Cl_2O_2 +$ (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 132). (Dies spricht dafür, dass die Hydroxyle hloroglucin symmetrisch vertheilt sind. BENEDIKT, *B.* 8, 607.) Brom erzeugt mphloroglucin und dann Phlorobromin C_6HBr_9O. Verdünnte Salpetersäure er-Nitrophloroglucin, concentrirte liefert Oxalsäure.

'*mpfindliche Reaktion auf Phloroglucin.* Man mischt stark verdünnte, wäs-Lösungen von Phloroglucin und Anilinnitrat mit Kaliumnitrit. Nach kurzer Zeit et sich ein zinnoberrother Niederschlag von Azobenzolphloroglucin ab (WESELSKY, 967; 9, 216).

$_6H_6O_3.3PbO$ (bei 100°). *Bildung.* Durch Fällen von Phloroglucin mit Bleiessig.

'hloroglucintriäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Phloro-, Alkohol und Jodäthyl bei 100° (BENEDIKT, *A.* 178, 97). — Schwere Flüssigkeit. lirbar. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

'hloroglucintriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Phloroglucin 'hloracetyl (HLASIWETZ, *A.* 119, 201). — Kleine Prismen (aus Alkohol), unlöslich sser.

'ribenzoat $C_{27}H_{18}O_6 = C_6H_3(C_7H_5O_2)_3$. Kleine glänzende Schuppen, fast unlöslich hendem Alkohol (HLASIWETZ).

'hloroglucid $C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phloroglucin mit sserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) oder mit Salzsäure auf 140° (HLASIWETZ, *J.* 1865, Beim Erhitzen von Phloroglucin für sich (PICCARD, *B.* 7, 891), mit Phloretinsäure, rotokatechusäure (BENEDIKT, *A.* 185, 118) oder mit $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 172, 358). — skopische Blättchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 120°. Wenig lös-n heifsem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Eisenchlorid gefärbt.

'ribromphloroglucin $C_6Br_3(OH)_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen von Phloro-mit Bromwasser (HLASIWETZ, *J.* 1855, 702). — Prismatische Krystalle. Zerfällt Lösen in kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in Tribromdinitropropionsäure, NO und N_2O_3 (BENEDIKT, *A.* 184, 255). $C_6H_3Br_3O_3 + 6HNO_3 = C_3HBr_3(NO_2)_2O_2$ $O_2 + 2NO + N_2O_3 + 4H_2O$.

'hlorobromin C_6HBr_9O. *Darstellung.* Man trägt in eine wässerige Lösung von 1 Thl. glucin nach und nach 10 Thle. Brom ein, giefst nach einigen Stunden die Flüssigkeit ab rystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *A.* 189, 165). $C_6H_6O_3 + 10Br$ $IBr_9O + HBr + 2H_2O$. — Glänzende, rhombische Prismen. Schmelzp.: 152°. Wird ochender Kalilauge, Natriumamalgam und conc. Salpetersäure nicht angegriffen. lich in Wasser. Löst sich in warmem Alkohol unter Bildung von Pentabromaceton $_2O$.

ebergiefst man Phlorobromin mit wässerigem Ammoniak, so fällt Bromoform nieder, ıd ein amidartiger Körper $C_5H_4Br_6N_2$ gelöst bleibt. Man gewinnt diesen Ansäuren der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit . Er krystallisirt aus Wasser in grofsen Krystallen. Schmelzp.: 124°. Unzersetzt g. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in NH_3 und Bromoform. Beim Erhitzen rdünnter Schwefelsäure auf 120° zerfällt er in NH_3 und eine Säure. Die Bildung Säureamids (?) ergiebt sich aus der Gleichung: $C_6HBr_9O + 2NH_3 = C_5H_4Br_6N_2 +$ $+ H_2O$.

rinitrosophloroglucin $C_6H_3N_3O_6 = C_6(NO)_3(OH)_3$. *Darstellung.* Zu einer 8—9° ı Lösung von 10 g Phloroglucin in 300 ccm Wasser und 12 g Eisessig fügt man etwas Aether nn eine conc., abgekühlte Lösung von 16 g Kaliumnitrit. Nach einer halben Stunde über-man mit Aetzkali und fällt das neutrale Kaliumsalz durch Alkohol (BENEDIKT, *B.* 11, — Das freie Trinitrosophloroglucin erhält man durch Zerlegen des Bleisalzes mit ol und Schwefelsäure. Es bildet warzig gruppirte Nadeln; löst sich leicht in Wasser lkohol, aber nicht in Aether. — $K_3.C_6N_3O_6$. Grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser, in verdünnter Kalilauge, unlöslich in schwachem Alkohol. Explodirt beim Erhitzen über der beim Betupfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure. — Das Bleisalz, durch Fällen liumsalzes mit Bleizucker bereitet, ist ein gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen raun wird und beim Erhitzen äufserst heftig explodirt.

itrophloroglucin $C_6H_5NO_5 = C_6H_2(NO_2)(OH)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von

Phloroglucin mit schwacher Salpetersäure (HLASIWETZ, *A.* 119, 200). — **Rothgelbe S** pen oder Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Trinitrophloroglucin $C_6H_3N_3O_9 + H_2O = C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$. *Bildung.* trägt, in sehr kleinen Antheilen, Trinitrosophloroglucinkalium in ein Gemisch von gl Theilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und conc. Schwefelsäure ein, verdünnt mit W und schüttelt mit Aether aus (BENEDIKT, *B.* 11, 1376). — Gelbe, hexagonale Kr (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser, beginnt bei 130° zu subli schmilzt bei 158° und explodirt bei höherer Temperatur. Leicht löslich in h Wasser, Alkohol und Aether. Färbt stark gelb. — $K_3.C_6N_3O_9$. Orangerothe Nad $K_2H.C_6N_3O_9$. Tiefgelbe Krystalle. — $KH_2.C_6N_3O_9 + H_2O$. Sehr feine schwefelgelbe Alle drei Kaliumsalze sind in kaltem Wasser schwer löslich. — Das Baryumsalz bildet skopische, gelbe Nadeln; es ist in siedendem Wasser unlöslich.

Phloroglucinsulfonsäure $C_6H_2(OH)_3(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Zusamme von entwässertem Phloroglucin mit der theoretischen Menge Pyroschwefelsäure (SCHIFF, *A.* 178, 191). — $C_6H_5SO_6.K$ (bei 100°). Lange, abgeplattete Nadeln (aus w Weingeist). — Das Ca- und Ba-Salz sind krystallisirbar und leicht löslich.

Anhydride. Beim Erwärmen von Phloroglucinsulfonsäure mit $POCl_3$ en 2 Anhydride. Man wäscht das Produkt mit wasserfreiem Aether, dann mit Ei und behandelt schliefslich mit Wasser bei 50—60°. Hierbei geht das Haupt $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ in Lösung, während das zweite Anhydrid $C_{12}H_8S_2O_{10}$ ungelöst (SCHIFF).

Das **Anhydrid** $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ verhält sich ganz wie Gerbsäure. Es bildet e liches, amorphes Pulver, löst sich sehr leicht in Wasser und wird aus dieser Lösun Salzsäure, Salze u. s. w. ausgefällt. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren ge Phloroglucinsulfonsäure über.

Das **Anhydrid** $C_{12}H_8S_2O_{10}$ ist ein gelbes Pulver; es löst sich schwer in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Wasser in das Anhydrid $C_{12}H_{10}S_2O$

Bei der Einwirkung von $H_2S_2O_7$ und dann von $POCl_3$ auf Phloroglucin beo SCHIFF auch die Bildung eines **Anhydrides** $C_{24}H_{18}S_2O_{15}$.

Phloramin $C_6H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen vo roglucin in NH_3 oder beim Ueberleiten von NH_3 über Phloroglucin (HLASIWETZ, 202). — *Darstellung.* Man löst (in einer Schale) 10 g Phloroglucin in 50 ccm A und krystallisirt die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser um. dünne, glimmerartig glänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zersetzt 100° unter Abgabe von Wasser. Reducirt Silbersalze. Die wässrige Lösung fä an der Luft schnell braun. Wird von Alkalien allmählich zersetzt. Beim E mit conc. Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure, deren (lösliches) Baryumsalz mi chlorid eine intensiv violette Färbung giebt. — $C_6H_7NO_2.HCl + H_2O$. Nadeln od chenförmige Krystalle. — $C_6H_7NO_2.NHO_3$ (bei 100°). Bronzefarbene Blättchen oder N $(C_6H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbliche Nadeln, löslich in Alkohol.

Phloreïn $C_{18}H_{11}NO_7$. *Darstellung.* Je 4 g wasserfreies Phloroglucin werden ccm entwässerten Aether gelöst und mit 4 ccm salpetriger Salpetersäure (Salpetersäure v Gew. = 1,25 gesättigt mit den Dämpfen aus As_2O_3 und Salpetersäure) versetzt. De wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Wasser gewaschen und da einer Aetherschicht mit Zink und verd. Schwefelsäure behandelt. Das gebildete Reduk dukt zieht man durch Aether aus, verdunstet den Aether, löst den Rückstand in fällt die Lösung mit verd. Salzsäure (BENEDIKT, *A.* 178, 93). — Dunkelgrünes, me zendes Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Aet Essigsäure mit tiefbrauner Farbe und in Alkalien mit Purpurfarbe. Wird b wärmen, mit Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Giebt beim Schmelzen n Phloroglucin. Wird von Zink und Schwefelsäure in ein farbloses Reduktion übergeführt, das sich in Aether löst, an der Luft aber sofort wieder in übergeht.

Phloroglucin und Diazokörper (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* 12, 226). **Azo phloroglucin** $C_{18}H_{14}N_4O_3 = (OH)_3.C_6H(N:N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Vermisch verdünnter Lösungen von Phloroglucin, Anilinnitrat und Kaliumnitrit; beim Ve warmer alkoholischer Lösungen von (1 Mol.) Phloroglucin und (2 Mol.) Diazoamid — Goldbraune, mikroskopische Blättchen. Löst sich in conc. Schwefelsäure unzer rubinrother Farbe.

Phloroglucin-p-Azobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_6 = (OH)_3.C_6H_2.N_2.C_6H$ *Bildung.* Das Natronsalz entsteht beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure alkalische Phloroglucinlösung (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 240). — Die freie Säure bild

inzende Blättchen. **Wenig löslich in Wasser. Zerfällt mit Sn und HCl in** **loroglucin und p-Anilinsulfonsäure.** — $Na.C_{12}H_9N_2SO_6$. Gelbe Blättchen. Leicht Wasser, weniger in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Orangefarbene Blättchen.

orogiucin-p-Azotoluol $C_{20}H_{18}N_4O_3 = (OH)_3.C_6H(N_2.C_6H_4.CH_3)_2$. — *Darstellung.* Benzolderivat. — Lange, feine, rothe Nadeln. In conc. Schwefelsäure mit carther Farbe löslich (W., B.).

orogiucin-p-Azophenol. *Bildung.* p-Diazophenolnitrat und Phloroglucin geben :hbraunen Niederschlag, der aus 2 Verbindungen besteht, von denen nur die eine reist löslich ist (W., B.).

Alkohol lösliches Phloroglucin-p-Azophenol $(OH)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_4(OH)$ + Rothes, krystallinisches Pulver; in conc. Schwefelsäure und Alkalien mit dunkelther Farbe löslich.

Alkohol unlösliches Phloroglucin-p-Azophenol $(OH)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_4(OH)$. ıetallglänzende, amorphe Masse. Löslich in Alkalien mit rother Farbe. Löst sich Schwefelsäure mit kirschrother Farbe und wird daraus durch Wasser als rother hlag gefällt.

ıoglycin $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen des Farbstoffes aus dem ıe von CARIGNANE mit Aetzkali (GAUTIER, *Bl.* 33, 584). — Rhombische Tafeln sser). Aehnelt dem Phloroglucin. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alıd Aether. Schmilzt (wasserfrei) bei 208,5°. Reducirt langsam FEHLING'sche Wird nur von Bleiessig gefällt. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, rasch an ohne Rothfärbung. Bromwasser erzeugt einen gelblichweifsen Niederschlag. it Eisenchlorid nur eine vorübergehende, schwache, violette Färbung.

ercigiucin $3C_6H_6O_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Quercetin mit (GRIMAUX, *Bl.* 33, 585). — Rhombische Tafeln (aus Aether). Wenig löslich in sehr leicht in Alkohol und Aether. Verhält sich ganz wie Phloroglucin, schmeckt m süfs, ist weniger in Wasser löslich als Phloroglucin und giebt mit Eisenchlorid rbenreaktion. Schmelzp.: 174°.

enoglucin $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Phenol mit GRIMAUX, *Bl.* 33, 585). — Grofse Prismen (aus Wasser). Sehr süfs. Schmelzp.: Giebt mit Eisenchlorid nur schwer eine schwache, violette Färbung.

ole $C_7H_8O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)_3$.

thylpyrogallol. *Vorkommen.* Als Dimethyläther $CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ im ıeerkreosot (HOFMANN, *B.* 12, 1371). — *Darstellung.* Der in Alkalien lösliche, bei ° siedende Antheil des Buchenholzkreosotes wird mit Chlorbenzoyl behandelt und die ı Benzoylverbindungen des Pyrogalloldimethyläthers, des Propylpyrogallol- und des Methyldimethyläthers durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol getrennt. Das Benzoylird durch Alkalien verseift und der Methylpyrogalloldimethyläther mit conc. Salzsäure -160° erhitzt. — Krystalle. Schmelzp.: 129°. Sublimirt in kleinen Nadeln. Giebt uvitriol dieselbe bläuliche Reaktion wie Pyrogallol.

ıethyläther $C_9H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 36°: 265° (HOFMANN).

ıethylätherbenzoat $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3.C_6H_2(C_7H_5O_2).(OCH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: ° (H.).

rommethylpyrogalloldimethyläther $C_9H_{10}Br_2O_3 = CH_3.C_6Br_2(OH)(OCH_3)_2$. — *ung.* Beim Versetzen einer Lösung des Dimethyläthers in CS_2 mit Brom. — Nadeln ohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (H.).

mol $C_7H_8O_3$.

ılorderivat $C_7H_6Cl_2O_3$ — s. Trichlororcin S. 1342.

yisoxylol $C_8H_{10}O_3 + H_2O = (CH_3)_2.C_6H(OH)_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Einn SO_2 in mit Wasser übergossenes Oxyisoxylochinon $(CH_3)_2.C_6H(OH)O_2$ (FITTIG, ANN, *A.* 180, 37). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 88—90°; die ie Verbindung schmilzt bei 121—122°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in kaltem. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung geht Trioxyisoxylol ıeils in ein dunkles Chinhydron über. Die wässrige Lösung färbt die Haut nach eit stark rothbraun. Giebt mit Bleizucker einen voluminösen, flockigen Niederer sich sehr leicht in verd. Essigsäure löst. Geht durch Oxydationsmittel (Eisenehr leicht in Trioxyisoxylol über. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Isoxylol.

cetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_8H_7O_3(C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Aus Trioxyisoxylol und Acetyl-

chlorid (F. S.). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Unzersetzt sublim Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure, sehr leicht in heifsem Alkohol, in kaltem.

4. Propylpyrogallol $C_9H_{12}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(OH)_3$. *Vorkommen.* Der Dimethy $C_9H_{10}(CH_3O)_2O$ ist in der bei 285° siedenden Portion des Buchenholzkreosotes ent Wird derselbe mit conc. Salzsäure auf 130° erhitzt, so zerfällt er in Chrommethy Propylpyrogallol (HOFMANN, *B.* 8, 67; 11, 329). — Prismen (aus Benzol). Schm 79—80°. Sehr leicht löslich in Aether, äufserst leicht in Wasser und Alkohol. Die lische Lösung wird schnell dunkel.

Dimethyläther $C_{11}H_{16}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 285°. mit den Alkalien krystallinische Salze. Geht durch Oxydation in Dioxychinondim äther $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$ über (H.).

Dimethylätheracetat $C_{13}H_{18}O_4 = C_3H_7.C_6H_2(C_2H_3O_2)(OCH_3)_2$. *Bildung.* dem Dimethyläther und Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 11, 331). — Prisme Alkohol). Schmelzp.: 87°. Unlöslich in Wasser.

Dimethylätherbenzoat. Schmelzp.: 91° (H.).

Dibromdimethyläther $C_{11}H_{14}Br_2O_3$. Bei 108—109° schmelzende Krystalle (

Dibromdimethylätheracetat $C_{13}H_{16}Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandel Dimethylätheracetates mit Brom. — Schmelzp.: 101,5—102,5° (H.).

LXIII. Phenol $C_nH_{2n-12}O_3$.

Trioxynaphtalin $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oxy chinon $C_{10}H_5(OH)O_2$ mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 324). — Nadeln (aus Aether). Löst sich in Wasser schwerer als in Alkohol und Aether. ordentlich leicht oxydirbar; wirkt daher stark reducirend. Absorbirt in alkalischer lebhaft Sauerstoff und geht dabei in Oxynaphtochinon über.

LXIV. Phenole $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Triphenolmethan (Leukaurin) $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4.OH)_3$. *Bildung.* B handeln von Triphenolcarbinol (Aurin) $OH.C(C_6H_4.OH)_3$ mit Zinkstaub und Natr oder mit Zinkstaub und Essigsäure (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 286). —] Prismen (aus Essigsäure). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Ess Färbt sich rasch an der Luft. Die Lösung in Alkalien färbt sich, auf Zusatz von Blutlaugensalz, tief roth, ohne dass dabei Aurin gebildet wird. (Vrgl. ZULKOW 194, 136). Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht ein amorpher, hellrother $C_{19}H_{14}O_4$ (ZULKOWSKY, *A.* 202, 198).

Triacetat $C_{25}H_{22}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{19}H_{13}$. *Darstellung.* Durch Behandeln vo aurin mit Acetylchlorid (DALE, SCHORLEMMER) oder mit Essigsäureanhydrid (ZULKOWSKY 197). — Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Tribenzoat $C_{40}H_{28}O_6 = (C_7H_5O_2)_3.C_{19}H_{13}$. Krystalle (aus Benzol). Wenig l Alkohol und Essigsäure, leicht in Benzol (DALE, SCHORLEMMER).

2. Diphenolkresolmethan (Leukorosolsäure) $C_{20}H_{18}O_3 = (OH.C_6H_3.CH_3).C$ $OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von Rosolsäure $C_{20}H_{1}$ mit Zinkstaub (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 198). — Säulenförmige Krystalle oder (aus wässrigem Alkohol). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aethe sich farblos in Alkalien. Giebt bei der Oxydation durch Eisenchlorid keine Ro

Triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{20}H_{15}$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Scl 148—149°. Unlöslich in Wasser; ziemlich reichlich löslich in heifsem Alkohol, kaltem. — Entsteht auch beim Erhitzen von Rosolsäure mit Essigsäureanhyd 150—200° (GRAEBE, CARO).

Tetrabromleukorosolsäure $C_{20}H_{14}Br_4O_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen v bromrosolsäure mit Zinkstaub und Natronlauge (GRAEBE, CARO). — Blättchen (aus ver Alkohol). Leicht löslich in Alkohol.

Phenole mit 4 Atomen Sauerstoff.

LXV. Phenole $C_nH_{2n-6}O_4$.

...oxybenzol $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_4 = (OH)_2C_6H_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion des **...ons** $C_8H_8O_4 = C_6H_2(OCH_3)_2O_2$ [Oxydationsprodukt von Propylpyrogalloldimethyläther **...C_6H_2**$(OH)(OCH_3)_2$] (HOFMANN, *B.* 8, 67; *B.* 11, 332). — Nadeln. Schmelzp.: 160°. **...t** durch Oxydation glatt in das Chinon $C_8H_8O_4$ über.

Acetylderivat. *Bildung.* Beim Behandeln des Dimethyläthers mit Essigsäure **...steht** ein bei 132—133° schmelzendes, krystallisirtes Acetylderivat, das sich in conc. **...wefelsäure** mit laubgrüner Farbe löst. — Wirkt Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl **...f den** Dimethyläther ein, so resultirt ebenfalls ein krystallisirtes Acetylderivat, das aber **...128°** schmilzt und sich in conc. Schwefelsäure nicht mit grüner Farbe löst (HOFMANN, ... 11, 333).

Dimethylätherdibenzoat $C_{22}H_{18}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_2(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus dem **...methyläther** und Chlorbenzoyl (HOFMANN). — Schmelzp.: 245°. In Alkohol äufserst **...hwer** löslich.

Dichlortetraoxybenzol (Hydrochloranilsäure) $C_6H_4Cl_2O_4 = C_6Cl_2(OH)_4$. *Bil...ng.* Beim Erhitzen von Chloranilsäure $C_6Cl_2O_2(OH)_2$ mit wässriger, schwefliger Säure **...f** 100° oder beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam und Salzsäure oder besser **...t** Zinn und Salzsäure (KOCH, *Z.* 1868, 203; GRAEBE, *A.* 146, 32). — Die freie Säure **...ystallisirt** in Nadeln. Sie geht an feuchter Luft oder durch Oxydationsmittel in Chlor**...säure** über. Reducirt Silberlösungen. Wird von conc. H_2SO_4 zersetzt. Leicht löslich **...warmem** Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure. Giebt mit PCl_5 das **...lorid** $C_6Cl_4(OH)_2 = C_6Cl_2(OH)_2.Cl_2$ (?), das sich in Wasser löst, in Nadeln krystallisirt **...d** durch Wasser oder Alkohol sehr langsam in Chloranilsäure übergeht. Es ist isomer **...t** Tetrachlorhydrochinon.

Tetracetat $C_{14}H_{12}Cl_2O_8 = C_6Cl_2(C_2H_3O_2)_4$. *Bildung.* Aus Hydrochloranilsäure und **...loracetyl** bei 100° (GRAEBE). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Sublimirt **...zersetzt.** Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Sehr **...ständig.** Wird von Oxydationsmitteln nicht angegriffen. Kochende Kalilauge zersetzt **... langsam** in chloranilsaures und essigsaures Kalium.

Tetraoxybenzoldisulfonsäure $C_6(OH)_4(SO_3H)_2$ — s. Hydroeuthiochronsäure S. 1339.

LXVI. Phenol $C_nH_{2n-8}O_4$.

...aphtenalkohol $C_{10}H_{12}O_4 = C_{10}H_8(OH)_4$ — siehe Naphtalin S. 1200.

LXVII. Phenole $C_nH_{2n-14}O_4$.

...enole $C_{12}H_{10}O_4$.

1. **Dibrenzkatechin** $(OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen des Kalium**...salzes** der α-Diphenolsulfonsäure $C_{12}H_8O_2(HSO_3)_2$ mit überschüssigem Aetzkali (BARTH, **SCHREDER**, *B.* 11, 1336). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 84°. Sublimirbar. Sehr leicht **...setzbar.** Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung, die auf **...satz** von sehr wenig einer verdünnten Sodalösung dunkelblau, dann violett und endlich **durch** mehr Sodalösung roth wird. (Empfindliche Reaktion).

2. **Diresorcin** $C_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O = (OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Ent**steht** in kleiner Menge beim Schmelzen von Resorcin oder Phenol mit Natron (BARTH, **SCHREDER**, *B.* 12, 503). — *Darstellung.* Man schmilzt Resorcin mit überschüssigem Natron **bis alles** Resorcin zersetzt ist, zerlegt dann die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure und **schüttelt** mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser **gekocht.** Das beim Erkalten anschiefsende Diresorcin krystallisirt man wiederholt aus Wasser **um** (BENEDIKT, *M.* 1, 355). — Krystallpulver oder lange, flache Nadeln. Schmilzt

nicht bei 250°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kalte unlöslich in Eisessig. Giebt mit Eisenchlorid eine nicht sehr intensive, blaue F Wird nicht durch Bleiacetat, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung Färbt sich mit Vitriolöl intensiv citronengelb. Liefert beim Glühen mit Zi Diphenyl.

Hexabromdiresorcin $C_{12}Br_6(OH)_4$. *Bildung.* Beim Eintragen einer äth Bromlösung in eine ätherische Lösung von Diresorcin (BENEDIKT). — Körner; u in Eisessig.

Tetracetat $C_{20}H_{12}Br_6O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}Br_6$. *Darstellung.* Durch Erhitz $C_{12}Br_6(OH)_4$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. — Krystalle. Schmelzp.: 259 unlöslich in Alkohol.

3. **β-Diresorcin** $(OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$.

Tetrabromdiresorcin $C_{12}H_2Br_4(OH)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von, ı übergossenem, Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2$ mit Schwefelwasserstoffgas (BENEDIKT 352) oder beim Behandeln desselben mit Zinn und Salzsäure (BENEDIKT, *B.* 11 — Lange Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich oberhalb 230° und zersetzt sich, unt weiser Zersetzung, bei etwa 280°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkoh Aether. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Diresorcin über, da Glühen mit Zinkstaub Diphenyl liefert. Löst sich unzersetzt in verdünnter Kali

Tetracetat $C_{20}H_{14}Br_4O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}H_2Br_4$. *Darstellung.* Durch Koc Tetrabromdiresorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BENEDIKT, *M.* 1, 353). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkoh Eisessig.

4. **Dihydrochinon** $(OH)_2.C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$. **Verbindung** $(OC_2H_5)_2.C_6H_2(NH_2).C_6H$ $(OC_2H_5)_2$. Umwandlungsprodukt von Azohydrochinonäthyläther (S. 1337).

5. **Sappanin** $C_{12}H_6(OH)_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Resorcin un Brenzkatechin, beim Schmelzen des Sappanholzextraktes mit (3 Thln.) Natron (Sc *B.* 5, 572). — Grofse Blättchen (aus heifsem Wasser). Leicht löslich in Alkohol, und in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in CS_2, Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel kirschroth un unterchlorigsaures Alkali dunkel grasgrün gefärbt. Verliert bei 100° das Krysta schmilzt bei höherer Temperatur und destillirt fast unzersetzt. Reducirt FEHL Lösung und ammoniakalische Silberlösung, in der Wärme. Wird von Salpetersäu in Trinitroresorcin übergeführt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl SCHREDER).

Tetracetat $C_{20}H_{18}O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}H_6$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Ka lich in Wasser (SCHREDER, *B.* 5, 574).

Pentabromsappanin $C_{12}H_5Br_5O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eises Lösung von Sappanin mit Brom (BENEDIKT, *M.* 1, 356). — Braune Nadeln (aus ver Alkohol). Leicht löslich in Eisessig.

LXVIII. Phenol $C_nH_{2n-22}O_4$.

Tetraoxytriphenylmethan $C_{19}H_{16}O_4 = [(OH)_2.C_6H_3]_2.CH.C_6H_5$. *Bildung* Behandeln einer alkoholischen Lösung von Resorcinbenzoïn (dargestellt aus Reso Benzotrichlorid) mit Zink und Salzsäure (DÖBNER, *B.* 13, 611). $C_{19}H_{14}O_4 + H_2 = C$ — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in Wasser, l Alkohol, Aether und Eisessig. Wird durch Oxydationsmittel sehr leicht wieder i cinbenzoïn übergeführt.

LXIX. Phenol $C_nH_{2n-26}O_4$.

Dinaphtyldihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4 = C_{20}H_{10}(OH)_4$ (?) — s. Chinone.

LXX. Phenole $C_nH_{2n-30}O_4$.

Phenole $C_{26}H_{22}O_4$.

1. **Tetraoxytetraphenyläthan** $C_{26}H_{18}(OH)_4$. *Bildung.* Beim Schmelzen de *phenyläthan*tetrasulfonsäure mit Kali (ENGLER, *B.* 11, 930). — Schuppenförmig

(aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 248°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in ...ol und Aether.

Tetraphenoläthan (Dioxybenzhydrol) $(C_6H_4.OH)_2.CH.CH.(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln einer wässrigen Lösung von Dioxybenzophenon $(C_6H_4.OH)_2$. ...it Natriumamalgam entsteht ein äufserst leicht veränderlicher Körper $(C_6H_4.OH)_2$. $C(C_6H_4.OH)_2$ (?), welcher aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, als röthliches ... gefällt wird. Kocht man denselben mit Zinkstaub und Kalilauge, so entsteht ...phenoläthan, das aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, harzartig gefällt wird ...YER, *A.* 202, 133).

Tetracetat $C_{34}H_{30}O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{26}H_{18}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetra...oläthan mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Hantelförmige Krystallaggregate (aus Al...ol). Verkohlt beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in ...ol und heifsem Alkohol, schwer in Aether. Löslich in Vitriolöl mit dunkelrother ...be. Wird beim Kochen mit Kali zerlegt.

LXXI. Phenol $C_nH_{2n-32}O_4$.

...aoxytetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}O_4 = C_{26}H_{16}(OH)_4$. *Bildung.* Beim Schmelzen ... Baryumsalzes der Tetraphenyläthylentetrasulfonsäure mit (3 Thln.) Kali (BEHR, *B.* ...78). — Blättchen (aus Essigsäure). Schmilzt nicht bei 300°. Löslich in Alkohol, Aether ... Eisessig. Wird in diesen Lösungen leicht oxydirt.

Verbindung $C_{26}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O = (OH.C_6H_4)_2.C_2\langle{C_6H_4.O \atop C_6H_4.O}$ (?). *Darstellung.* Durch ...en einer essigsauren Lösung von Tetraoxytetraphenyläthan mit einer Lösung von Eisen...id in Eisessig (BEHR). — Grüne, metallglänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, ...er, $CHCl_3$, Benzol, wenig in Alkohol. Löslich in Alkalien mit intensiv blaugrüner ...be. Wird durch Zinkstaub und Kalilauge leicht reducirt.

Phenole mit 6 Atomen Sauerstoff.

LXXII. Phenole $C_nH_{2n-14}O_6$.

...ole $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_4(OH)_6$.

1. α-Hexaoxydiphenyl $(OH)_3.C_6H_2.C_6H_2(OH)_3$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen ... je 2 g Hydrocörulignon mit dem sechsfachen Volumen Salzsäure auf 180—200° (LIE...MANN, *A.* 169, 239). Der gebildete Niederschlag wird abfiltrirt und aus Wasser ...rystallisirt. Das im Filtrat und den Waschwässern enthaltene Hexaoxydiphenyl ... durch Schütteln mit Aether ausgezogen. — Silberglänzende Blätter. Ziemlich ...t löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in verdünnter Kalilauge mit blau...tter Farbe. Giebt mit Barytwasser einen weifsen, sofort blau werdenden Nieder...ag. Bleizucker giebt einen grünen, sehr bald schwarz werdenden Niederschlag, und ...nchlorid einen mifsfarbig blaugrauen Niederschlag. Liefert beim Glühen mit Zink...ub Diphenyl. Alkoholisches Jod oxydirt zu $C_{12}H_8O_6$ (S. 1372).

Trimethyläther $C_{15}H_{16}O_6 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(OH)_3$. *Bildung.* Beim Zusammen...ben von Cörulignon oder Hydrocörulignon mit Vitriolöl und Fällen des Gemisches mit ...sser (E. FISCHER, *B.* 8, 158). — Krystallinisch; braun. Wenig löslich in kaltem ...sser, leichter in heifsem und ebenso in Aether, Benzol und Ligroïn, sehr leicht löslich ... Alkohol. Löst sich in Alkalien und Erden mit dunkelgrüner Farbe. — $K_2.C_{15}H_{14}O_6$ ...H_2O. Dunkelgrün, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ba.C_{15}H_{14}O_6$. Grün; ...lich schwer löslich in Wasser, gar nicht in absolutem Alkohol.

Tetramethyläther (Hydrocörulignon) $C_{16}H_{18}O_6 = (CH_3O)_4.C_{12}H_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cörulignon mit Schwefelammonium, Natriumamalgam, Zink ... Salzsäure oder auch beim Kochen desselben mit concentrirter Kalilauge (LIEBERMA... 169, 226). — *Darstellung.* Man leitet H_2S durch, in kochendem Wasser, susp...

Cörulignon, oder man kocht Cörulignon mit Salzsäure und Zinkstaub. — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, fast gar nicht in CS_2; ziemlich löslich in kochendem Alkohol und Benzol. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, CrO_3 ...) sofort in Cörulignon übergeführt; reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Alkoholische Lösungen von Hydrocörulignon scheiden bei längerem Stehen an der Luft, Cörulignon ab. Conc. Schwefelsäure eliminirt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Methylgruppen. $C_{12}H_4(OH)_2(OCH_3)_4 + H_2O = C_{12}H_4(OH)_3(OCH_3)_3 + CH_3.OH$. — $Na_2.C_{16}H_{16}O_6$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Hydrocörulignonlösung mit Natriumalkoholat. — Gelbliche Flocken, die im Exsiccator krystallinisch werden (LIEBERMANN). — $K_2.C_{16}H_{16}O_6 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Aufkochen von Hydrocörulignon mit starker, wässriger Kalilauge (EWALD, *B.* 11, 1623). — Goldgelbe, lange Blätter.

Hexamethyläther $C_{18}H_{22}O_6 = (CH_3O)_6.C_{12}H_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Hydrocörulignonkalium mit $1^1/_2$ Thln. methylschwefelsauren Kalium und wenig Holzgeist auf 140° (EWALD). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetraäthyläther (Hydroäthylcedriret) $C_{20}H_{26}O_6 = (OH)_2.C_{12}H_4(OC_2H_5)_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Aethylcörulignon mit SO_2 (LIEBERMANN, *B.* 11, 802). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 176°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{22}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_4(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Aus Hydrocörulignon und Essigsäureanhydrid bei 170° (LIEBERMANN). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—225°. Schwer löslich in kochendem Alkohol. Entsteht auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cörulignon.

Trimethyläthertriacetat $C_{21}H_{22}O_9 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(C_2H_3O_2)_3$. LIEBERMANN stellte diesen Körper aus dem Einwirkungsprodukt $C_{15}H_{14}O_6$ (oder $C_{15}H_{16}O_6$ = Hexaoxydiphenyltrimethyläther?) von Schwefelsäure auf Cörulignon dar.

Hexacetat $C_{24}H_{22}O_{12} = (C_2H_3O_2)_6.C_{12}H_4$. *Darstellung.* Aus Hexaoxydiphenyl und Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN). — Säulen. Schmelzp.: 145°.

Hexapropionat $C_{30}H_{34}O_{12} = (C_3H_5O_2)_6.C_{12}H_4$. Nadeln (aus Aether) (LIEBERMANN).

Dichlorhexaoxydiphenyltetramethyläther (Dichlorhydrocörulignon) $C_{16}H_{16}Cl_2O_6 = (OH)_2.C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Durch Kochen des correspondirenden Diacetylderivates (s. unten) mit alkoholischem Kali (HAYDUCK, *B.* 9, 929). — Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. — $K_2.C_{16}H_{14}Cl_2O_6$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem Alkohol. — $Ba.C_{16}H_{14}Cl_2O_6$. Weißer, amorpher Niederschlag.

Hexamethyläther $C_{18}H_{20}Cl_2O_6 = C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_6$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer eisessigsauren Lösung von Hexaoxydiphenylhexamethyläther mit Chlorwasser (EWALD, *B.* 11, 1624). — Nadeln (aus Alkohol).

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{20}Cl_2O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Cörulignondiacetat mit PCl_5 (HAYDUCK). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°.

Dibromhexaoxydiphenyltetramethyläther (Dibromhydrocörulignon) $C_{16}H_{16}Br_2O_6 = C_{12}H_2Br_2(OH)_2(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Durch Kochen des Diacetylderivates mit alkoholischem Kali (HAYDUCK). — Prismen. Schmelzp.: 262°. Schwer löslich in Benzol und siedendem Alkohol.

Hexamethyläther $C_{18}H_{20}Br_2O_6 = C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_6$. *Darstellung.* Wie bei der entsprechenden Dichlorverbindung (EWALD). — Nadeln. Schmelzp.: 138—140°. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{20}Br_2O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Cörulignondiacetat mit Brom (HAYDUCK). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

Tetrabromdioxyphenyltetramethyläther (Tetrabromhydrocörulignon). *Darstellung.* Wie bei Dibromhydrocörulignon (HAYDUCK). — Nadeln. Schmelzp.: 217—[illegible]

Tetraoxydiphenochinon $C_{12}H_8O_6 = (OH)_4.C_{12}H_4\langle{O \atop O}\rangle$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Hexaoxydiphenyl mit alkoholischer Jodlösung (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1887). — Mikroskopische, blaue Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien mit blauer Farbe.

Dimethyläther $C_{14}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_{12}H_4(OH)_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von Cörulignon oder Hydrocörulignon mit Vitriolöl auf 100° (LIEBERMANN). — Amorphes, orangefarbenes Pulver. Löslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe.

Trimethyläther $C_{15}H_{14}O_6 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(OH)O_2$. *Bildung.* Beim Zusammen[illegible]

a Cörulignon mit Vitriolöl und Versetzen des Gemisches mit Wasser (LIEBER-
- Gelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit braun-
rbe. Eisenchlorid bewirkt eine tief braunrothe Färbung, aber keinen Nieder-
Ist vielleicht Hexaoxydiphenyltrimethyläther).

amethyläther (Cedriret, Cörulignon) $C_{16}H_{16}O_6 = \frac{(CH_3O)_2.C_6H_2.O}{(CH_3O)_2.C_6H_2.O}$. *Bil-*
Beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Pyrogalloldimethyläther (im aus Buchen- und Birkenholz vorkommend) mit $K_2Cr_2O_7$. Entsteht auch bei der dieses Aethers durch Eisenchlorid, Chlor, Jod, Salpetersäure (HOFMANN, *B.* Lässt sich daher sehr leicht durch Versetzen von roher Holzessigsäure mit larstellen (LIEBERMANN, *A.* 169, 231). Das nach einigen Tagen abgeschiedene n löst man bei höchstens 30° in Phenol und fällt die filtrirte Lösung mit Al- Dunkelstahlblaue Nadeln. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in den meisten itteln; löslich in Phenol. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv kornblumenblauer arakteristisch); auf Zusatz von Wasser fällt aber nicht unverändertes Cörulignon rn methylärmere Körper $[C_{12}H_5O_3(OCH_3)_3, C_{12}H_6O_4(OCH_3)_2]$. Alkalien wirken gelindem Erwärmen zersetzend ein; mit conc. Kalilauge entsteht hierbei Hydro- ı. Schwache Oxydationsmittel wirken nicht ein; conc. Chromsäurelösung zer- ılignon mit großer Heftigkeit. Salpetersäure erzeugt schließlich Oxalsäure. ısmittel [Natriumamalgam, $(NH_4)_2S$, Zinkstaub und Natronlauge, Zinkstaub und irken Umwandlung in Hydrocörulignon.

äthyläther (Aethylcörulignon, Aethylcedriret) $C_{20}H_{24}O_6 = C_{12}H_4O_2$ *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyrogalloldiäthyläther mit Essigsäure und HOFMANN, *B.* 11, 801). — Goldgrünglänzende Prismen. Unlöslich in Aether. ı Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe. Geht durch Reduktion in Hydroäthyl- ber.

indung $C_{20}H_{24}O_6.HNO_3$. Scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure therische Lösung von Pyrogalloldiäthyläther in purpurfarbenen, wahrscheinlich igen, Nadeln ab (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 215). — An der Luft werden n dunkel und stahlblauglänzend. Löst sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe, g scheidet aber sofort freies Aethylcedriret aus.

xaoxydiphenyl $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_4(OH)_6$. *Bildung.* Bei kurzem Schmelzen Minuten lang) von Ellagsäure mit überschüssigem Kali. $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$ $O_6 + 2CO_2$ (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1244). Die Schmelze wird in löst, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet r und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Nadeln. Schwärzt sich ınd schmilzt bei höherer Temperatur. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziem- in heißem. Schwer löslich in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und kaltem Alkohol, ı kochendem Alkohol. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Kali lauviolett, die Färbung geht, an der Luft, in Blutroth und schließlich in Gelb- r. Eisenchlorid giebt eine intensiv gelbbraune Färbung, die auf Zusatz von g Soda blau und durch mehr Soda rothviolett wird. Eisenvitriol bewirkt eine bung. Bleizucker erzeugt eine weiße, sehr schnell blau werdende Fällung; er giebt einen schnell violett und dann braun werdenden Niederschlag. Liefert ıen mit Zinkstaub Diphenyl.
lurch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte
(?) **Acetylderivat** krystallisirt in großen Prismen und schmilzt bei 170°. Das- von wässrigem Kali schwer, von alkoholischem rasch zerlegt.

xaoxydiphenyl $C_{12}H_4(OH)_6$. *Bildung.* Entsteht, neben einer kleinen Menge caoxydiphenyl, beim Schmelzen von Ellagsäure mit 6 Thln. Natron (BARTH, IIEDT, *B.* 12, 1249). Wird von der isomeren Verbindung durch Krystallisiren r getrennt, in welchem β-$C_{12}H_{10}O_6$ leichter löslich ist. — Entsteht auch bei Behandeln von Ellagsäure mit Natriumamalgam (COBENZL, *M.* 1, 672). — Nadeln. Schwärzt sich bei 230°. Ziemlich löslich in Alkohol, wenig in Aether, S_2 und Benzol. Färbt sich, in wässriger Lösung, mit Kalilauge blutroth; durch oder Verdünnen ändert sich die Färbung durch Braun in dunkles Smaragdgrün ıig Eisenchlorid bewirkt eine grüne, verblassende Färbung, die auf Zusatz von ıst intensiv blauviolett und dann rothviolett wird. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Bleizucker giebt einen braunen Niederschlag. Liefert beim Glühen mit Zink- henyl.

oxydiphenyläther $[C_{12}H_4(OH)_5]_2O$ — s. Hexaoxyanthrachinon.

Alkohole mit 1 Atom Sauerstoff.

LXXIII. Alkohole $C_nH_{2n-8}O$.

1. Alkohol C_9H_8O.

Aethyl-Phenylvinyläther $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.CH:CH.OC_2H_5$. *Bildung.* B hitzen von Chlorstyrol $C_6H_5.C_2H_2Cl$ (aus Phenyldichlorpropionsäure) mit Natrium lat auf 180° (ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. 217°; spec. Gew. = 0,9812 bei 0°. Giebt mit Brom ein sehr unbeständiges A produkt. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Aethylalkohol und Phenyläthyl $C_6H_5.CH_2.CHO$.

2. Styron (Zimmtalkohol) $C_9H_{10}O = C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$. *Vorkomm* Zimmtsäure gebunden im flüssigen Storax (SIMON, *A.* 31, 274; TÖL, *A.* 70, Perubalsam (an Zimmtsäure gebunden?) (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). — *Dar* Storax wird mit Sodalösung destillirt, so lange noch Styrol übergeht. Den Rückstand man mit Natronlauge, wobei rohes Styron übergeht, das man durch Fraktionniren r Zweckmäfsiger dürfte es sein, reines Styracin (aus Storax) mit conc. Kalilauge zu destilli Theil des Styrons scheidet sich im Destillat aus. Den Rest gewinnt man durch Ver Destillates mit Kochsalz und Ausschütteln mit Aether (TÖL). — Lange, dünne Nadeln. Sc 33° (TÖL). Siedep.: 250° (WOLFF, *A.* 75, 300). Riecht nach Hyacinthen. Ziem lich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht bei der Oxydation, durc schwarz, in Zimmtaldehyd über (STRECKER, *A.* 93, 370). Bei stärkerer Oxydati Zimmtsäure und dann Bittermandelöl auf. Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O$ und etwas Allylbenzol C_9H_{10} (RÜGHEIMER 122). In Gegenwart von viel Wasser entsteht mit Natriumamalgam fast nur P pylalkohol; bei Gegenwart von wenig Wasser und natriumreichem Amalgam werd und Holzgeist, aber kein Allylbenzol gebildet (HATTON, HODGKINSON, *Soc.* $C_9H_{10}O + H_2 = C_8H_8 + CH_3(OH)$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (sp = 1,96) auf 180—200° entstehen Toluol C_7H_8 und Allylbenzol (TIEMANN, *B.* Verbindet sich direkt mit Brom. Giebt mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfo (WOLFF).

Aether und Ester: RAMDOHR, *J.* 1858, 446.

Styrylchlorid C_9H_9Cl. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in Styron u folgendes Erhitzen auf 100°. — Flüssig. Erstarrt nicht bei —19°.

Jodid C_9H_9J. *Bildung.* Aus Styron und PJ_2. — Schweres Oel. Lässt s mit Wasser destilliren.

Cyanid $C_9H_9.CN$. *Bildung.* Aus dem Jodid und alkoholischem Cyank Gelbliches Oel, leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Verharzt beim Ko Kalilösung.

Aethylstyryläther $C_{11}H_{14}O = C_9H_9.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Chl Natriumalkoholat. — Flüssig, siedet bei hoher Temperatur. Schwerer als Wasse

Styryläther $C_{18}H_{18}O = (C_9H_9)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Styron auf 100°. — Hellgelbes, dickes Oel, schwerer als Wasser. Zersetzt sich theil der Destillation.

Styrylsulfid $C_{18}H_{18}S = (C_9H_9)_2.S$. Gelbliches, übelriechendes, nicht destillirb

Styrylamin $C_9H_{11}N = C_9H_9.NH_2$. *Bildung.* Aus Styrylchlorid und alkoh Ammoniak bei 100°. — Kleine Krystalle (aus Aether).

Additionsprodukte des Styrons: GRIMAUX, *Bl.* 20, 120.

Bromid (Stycerindibromhydrin) $C_9H_{10}OBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.C$ *Bildung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von Styron i — Tafeln oder Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 74°. Unlöslich in Wasser, leic in Alkohol und Aether. Verliert bei längerem Kochen mit Wasser alles Brom und geht in Stycerin $C_9H_9(OH)_3$ über.

Stycerintribromhydrin $C_9H_9Br_3 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Au bromid C_9H_9Br und Brom; bei wiederholtem Destilliren von Styronbromid C mit überschüssiger, rauchender Bromwasserstoffsäure. — Kleine Nadeln (aus Schmelzp.: 124°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$.

Stycerinchlordibromhydrin $C_9H_9ClBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2Cl$. *I* Aus Styrylchlorid und Brom. — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 96,5°. Ziemlic in Chloroform, wenig in kaltem Aether.

›erinacetodibromhydrin $C_{11}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bil-* \
ùus Styronbromid $C_9H_{10}O.Br_2$ und Acetylchlorid. — Schiefe Prismen (aus Aether). \
ı.: 85—86°.

hol $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.C_2H(OH).C_2H_5$. *Bildung.* Das Acetat dieses Alkohols \
beim Erhitzen von $C_6H_5.C_4H_8Br$ (Additionsprodukt von HBr an Aethylphenyl- \
$C_6H_5.C_2.C_2H_5$) mit Silberacetat und Eisessig auf 150—160°. Das Acetat wird \
.rch K_2CO_3, im Rohr, verseift (MORGAN, *J.* 1876, 398). — Flüssig. Siedep.: \
°. Spec. Gew. = 0,985 bei 16°.

tat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Siedep.: 223—230°.

ıole $C_{26}H_{44}O$.

›lesterin $C_{26}H_{44}O + H_2O$ (oder $C_{25}H_{42}O + H_2O$). *Vorkommen.* Hauptbestand- \
meisten menschlichen Gallensteine. In der Galle (GMELIN, TIEDEMANN). Im \
ıUDET); im Gehirn (GMELIN, *A.* 41, 238); in der Retina des Ochsenauges (zu 0,7%) \
II. 5, 215); in den Karpfeneiern (GOBLEY, *A.* 76, 360); in der Milz (MARCET, *J.* \
2); im Darmkanal von Säugethieren und Vögeln (GMELIN, TIEDEMANN); in den \
nten des Krokodils (MARCET). Im Peruguano (HOPPE, *J.* 1863, 654). Im Woll- \
IULZE, *Z.* 1870, 453; *B.* 5, 1075; 6, 251). — *Darstellung.* Aus Gallensteinen. \
lverten Gallensteine werden mit Wasser aufgekocht und dann in kochendem Weingeist \
- Man erschöpft Gallenstein mit Benzol, verdunstet die Benzollösung und krystallisirt \
stand aus Alkohol um (THUDICHUM, *Fr.* 1, 122). — Aus Gehirn. Kleingeschnittenes \
rird in einer Stöpselflasche mit etwas mehr als $^1/_2$ Theil starkem Alkohol übergossen. \
igen Tagen filtrirt man ab, presst den Rückstand scharf aus und übergiefst ihn mit \
Nach mehrtägigem Stehen kühlt man das Gemisch auf 0° ab, filtrirt, presst kalt aus \
unstet die ätherische Lösung. Das ausgeschiedene Cholesterin wird mit alkoholischem \
;ekocht und aus Aetheralkohol umkrystallisirt. — Oder: Man vermischt die Gehirn- \
t genügend viel gebrannten Gypses, um alles Wasser (80%) zu binden. Das feste Ge- \
rd nach einigen Tagen gepulvert und mit Aether übergossen. Die ätherische Lösung \
ın auf 0° ab, filtrirt und destillirt den Aether ab. Das rückständige Cholesterin \
alkoholischem Kali, dann mit Alkohol (von 68%) ausgekocht und schliefslich aus \
:ohol umkrystallisirt. 1 Pfund Gehirn giebt 2 g Cholesterin (WALITZKY, *Ж.* 8, 235). \
:tallisirt aus Chloroform in wasserfreien Nadeln, aus Alkohol oder Aether in \
ltigen Blättchen oder monoklinen Tafeln (HEINTZ, *J.* 1850, 575). Verliert das \
wasser über Schwefelsäure oder bei 100°. Schmelzp.: 145—146° (GOBLEY; HESSE, \
177). Spec. Gew. = 1,067 (HOPPE), = 1,03 (geschmolzen) (HEIN, *J.* 1847/48, \
nksdrehend; wasserfreies Cholesterin dreht in ätherischer Lösung bei 15°: $[\alpha]_D$ = \
(2 g gelöst in 100 ccm Aether); in Chloroformlösung: $[\alpha]_D = -(36,61° + 0,249$ \
c = 2 bis 8 g in 100 ccm Lösung) (HESSE, *A.* 192, 178). Unlöslich in Wasser. \
öslich in kaltem, wässrigem Alkohol. Löslich in 9 Thln. kochendem Alkohol \
:w. = 0,84), in 5,55 Thln. kochendem Alkohol (spec. Gew. = 0,82) (CHEVREUL). \
ıslich in Aether, CS_2. Destillirt unzersetzt im Vacuum oberhalb 360° (CHEVREUL). \
:h bei vorsichtigem Erhitzen auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt verflüch- \
›stillirt man Cholesterin bei hoher Temperatur, so zerfällt es zum Theil in Kohlen- \
ıffe [α-Cholesterilen $C_{26}H_{42}$, C_nH_{2n} (Siedep.: 140°), $C_{28}H_{44}$ (Siedep.: 240°)] u. a. \
HEINTZ, *A.* 76, 366). Verbindet sich, nach Art der tertiären Alkohole, mit orga- \
Säuren unter Wasseraustritt. Mit Natrium entsteht Cholesterinnatrium $C_{26}H_{43}O$. \
l_5 erzeugt Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung \
igsäure entstehen Cholestensäure $C_{25}H_{40}O_4$, Oxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_5$, Dioxy- \
säure $C_{25}H_{40}O_6$ und Trioxycholesterin $C_{25}H_{42}O_3$. Mit Salpetersäure entsteht Cho- \
iure $C_{12}H_{16}O_7$. Conc. Schwefelsäure oder P_2O_5 erzeugen (5) isomere Cholesterile \
Chlor wirkt substituirend. Mit Brom wird ein Additionsprodukt $C_{26}H_{44}O.Br_2$

ktionen des Cholesterins. Durch conc. Schwefelsäure und wenig Jod wird \
in bald violett, blau, grün und roth gefärbt. — Man löst einige cg Cholesterin in \
hloroform, fügt 2 ccm conc. Schwefelsäure hinzu und schüttelt um. Die Chloro- \
ug färbt sich blutroth, dann kirschroth bis purpurn, während die Schwefelsäure- \
ine stark grüne Fluorescenz zeigt. Giefst man einige Tropfen der Chloroform- \
ı eine Schale, so färbt sie sich rasch blau, dann grün, endlich gelb (SALKOWSKI, \
43). — Verdampft man eine kleine Menge Cholesterin mit einem Tropfen Salpeter- \
gelinder Wärme, so bleibt ein gelber Fleck, der, noch warm mit einem Tropfen \
ergossen, roth wird. Nachheriger Zusatz eines festen Alkalis bewirkt keine \
ıg der Färbung (Unterschied des Cholesterins von Harnsäure) (SCHIFF, *A.* 115, 313). \
hweis von Cholesterin in Fetten u. s. w. Die zu prüfende Substanz wird,

im zugeschmolzenen Rohr, mit Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid zusami schmolzen. Es entsteht Cholesterinbenzoat, das in siedendem Alkohol fast un ist und aus Aether in charakteristischen, rechtwinkeligen Tafeln krystallisirt (Sc *Fr.* 17, 174).

Natriumcholesterylat $C_{26}H_{43}O.Na$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium gesättigte Lösung von Cholesterin in Steinöl (LINDENMEYER, *J.* 1863, 543). — Seidegli Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Steinöl). Schmelzp.: 150°. Wird von Wasser langsam zersetzt, durch Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 100° einen aus Aether in Tafeln l lisirenden Körper [= Cholesteryläther $(C_{26}H_{43})_2O$?], der bei 141° schmilzt. Aus der N verbindung und Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$ entstehen bei 71° schmelzende Krystalle, die Aether, aber nicht in Alkohol lösen.

Nach WALITZKY entwickelt wasserfreies Cholesterin mit Natrium keinen Wasser

Cholesterinbromid $C_{26}H_{44}O.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von, in CS_2 ge Brom in eine Lösung von wasserfreiem Cholesterin in CS_2 (WISLICENUS, MOLDEN *A.* 146, 178). — Kleine, dünne Nadeln (aus Aetheralkohol). Schwer löslich in A leicht in Aether. Schmilzt beim Erhitzen unter Verkohlung. Wird von Natriumai wieder in Cholesterin übergeführt.

Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$. *Bildung.* Aus Cholesterin und PCl_5 (PLANE 26). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (WALITZKY). Schwer lö Alkohol, leicht in Aether. Verändert sich nicht beim Kochen mit conc. wässrige lauge. Setzt sich mit Kalium- oder Silberacetat nicht um in Cholesterinacetat. Erhitzen mit Natriumalkoholat entsteht Cholesterilen $C_{26}H_{42}$. Beim Kochen mit . und Natriumamalgam wird Hydrocholesterilen $C_{26}H_{44}$ gebildet (WATITZKY, Ж.

Nach BERTHELOT (*A.* 112, 359) entsteht bei 8—10stündigem Erhitzen von Ch mit rauchender Salzsäure auf 100° Cholesterylchlorid als eine durchscheinend artige, in Aether lösliche Masse.

Chlorid $C_{52}H_{85}Cl = (C_{26}H_{42})_2.HCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cholester mit alkoholischem Ammoniak auf 160—220° (WALITZKY). — Dünne Nadeln. sich oberhalb 230° ohne zu schmelzen. Löslich in Aether und in kochendem Al

Cholesterylacetat $C_{28}H_{46}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{43}$. *Bildung.* Beim Erhitzen vo sterin mit Essigsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 56, 54). Aus Cholesterin und Acet (LÖBISCH, *B.* 5, 513). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92° (L.).

Essigsaures Cholesterin $C_{26}H_{44}O.C_2H_4O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen vo sterin in kochendem Eisessig (HOPPE, *J.* 1863, 545). — Krystalle. Schmelzp.: 11 liert bei 120° alle Essigsäure. Ebenso beim Uebergiefsen mit Alkohol.

Cholesterylbutyrat $C_{30}H_{50}O_2 = C_4H_7O_2.C_{26}H_{43}$. Aus Buttersäure und Ch bei 200° (BERTHELOT). — Fest. Leicht schmelzbar. Sehr wenig löslich in kaltem sehr leicht in Aether.

Cholesterylstearat $C_{44}H_{78}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{26}H_{43}$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Ch und 8—10 Thln. Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT). — Kleine Nadeln. Schmel Fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Aether.

Cholesterylbenzoat $C_{33}H_{48}O_2 = C_7H_5O_2.C_{26}H_{43}$. *Bildung.* Aus Choleste Benzoësäure bei 200° (BERTHELOT). — Kleine Tafeln oder Blättchen (aus Aether). Sc 150—151° (SCHULZE, *J. pr.* [2] 7, 171). Sehr wenig löslich in kochendem ziemlich löslich in Aether.

Cholesterylamin $C_{26}H_{45}N = C_{26}H_{43}.NH_2$. *Bildung.* Aus Cholesterylchl alkoholischem Ammoniak bei 100° (LÖBISCH, *B.* 5, 513). — Kleine Blättchen (a hol). Schmelzp.: 104°. Die geschmolzene Masse zeigt eine bläulich-violette Flu

Nach WALITZKY ist alkoholisches Ammoniak selbst bei 130° ohne Wirk Cholesterylchlorid. Erst oberhalb 160° tritt Einwirkung und Bildung des C $C_{52}H_{85}Cl$ ein.

Cholesterylanilin $C_{32}H_{49}N = C_6H_5.NH(C_{26}H_{43})$. *Bildung.* Aus Cholester und Anilin bei 180° (WALITZKY, Ж. 10, 355). — Grofse, rechtwinkelige Tafeln (a Schmelzp.: 187°. Wenig löslich in Aether und kochendem Alkohol, leichter in koc Xylol und noch leichter in CS_2. Verbindet sich mit Säuren. Das salzsau schmilzt bei 160°, das schwefelsaure Salz zersetzt sich bei 160°.

Cholesteryltoluidin $C_{33}H_{51}N = C_7H_7.NH(C_{26}H_{43})$. *Bildung.* Aus Cholester und p-Toluidin bei 150—180° (WALITZKY). — Rechtwinkelige Tafeln (aus CS_2). Sc 172°. Die Salze verlieren sämmtliche Säure durch kochendes Wasser. Das salpe Salz schmilzt unter Zersetzung.

Heptachlorcholesterin $C_{26}H_{37}Cl_7O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ch mit trocknem Chlor (SCHWENDLER, MEISSNER, *A.* 59, 107). — Amorphes Pulver. Sc 60°. Wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leicht in Aether.

rocholesterin $C_{26}H_{42}(NO_2)_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von wasserfreiem n in kalte, rauchende Salpetersäure, welches dadurch zu öligen Tropfen schmilzt, bhebt und aus Alkohol umkrystallisirt (PREIS, RAYMANN, *B.* 12, 224). — Feine Schmelzp.: 120—121°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem ther.

cholesterylchlorid $C_{26}H_{42}(NO_2)Cl$. *Bildung.* Beim Eintragen von Chole- id in kalte, rauchende Salpetersäure (PREIS, RAYMANN). — Nadeln (aus Alkohol). : 148—149°.

itrocholesterilen (?) $C_{25}H_{37}(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. n in ein Gemisch von 3 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Eisessig ow, Ж. 10, 360). — Blättchen. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. er löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Indifferent. Löst sich, unter Zersetzung, en mit Kalilauge; die Lösung hält salpetrige Säure.

lationsprodukte des Cholesterins durch Kaliumpermanganat.

cholesterin $C_{25}H_{42}O_3$. *Darstellung.* In eine kochende Lösung von 3 Thln. Chole- in 10 Thln. Eisessig werden allmählich 5 Thle. $KMnO_4$ eingetragen. Man giebt HCl O_2 (bis zur Entfärbung) hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung an mit Kalilauge und destillirt dann den Aether ab. Aus dem Rückstande wird en Eisessig Trioxycholesterinacetat ausgezogen. Letzteres verseift man durch ges Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr auf 100—120° (LATSCHINOW, Ж. - Gelbliches Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether und Kali aber nicht in NH_3. olische Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt.

ycholesterinacetat $C_{29}H_{46}O_5 = C_{25}H_{40}(C_2H_3O)_2O_3$. Scheidet sich aus Alkohol, igroïn u. s. w. harzartig aus. Fügt man zur gesättigten essigsauren Lösung, sser, so fällt es als schweres Pulver von schwach krystallinischem Gefüge aus. : 77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, kaltem Eisessig u. s. w.

estensäure $C_{25}H_{40}O_4$ (oder $C_{26}H_{42}O_4$?). *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Chole- 0 Thln. Eisessig und fügt allmählich 3 Thle. fein pulverisirtes Kaliumpermanganat ierauf verdünnt man mit Wasser, filtrirt, entfärbt den Niederschlag mit HCl und nd schüttelt ihn mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit angesäuertem Wasser und dann mit Kalilauge geschüttelt. In die Kalilauge gehen 3 Säuren über, im öst bleiben indifferente Körper. Fügt man alkoholische Bleizuckerlösung zu der g, so werden harzige Stoffe gefällt. Es bleiben jetzt noch Cholesterin und Trioxy- in (?) im Aether gelöst. — Die drei im Kali gelösten Säuren sind sich sehr ähnlich. hwache Säuren, amorph, gelb. Nur die Salze der Alkalien lösen sich in Wasser; en schäumen wie Seifenwasser. Mit allen übrigen Metallsalzen geben die Alkalisalze elatinöse Niederschläge. Von der Gesammtausbeute an Säuren bestehen 60% aus stensäure, 30% aus Cholestensäure und 10% aus Oxycholestensäure. Zur Trennung bereitet man die Calciumsalze, löst das getrocknete Gemenge derselben in Benzol C_6H_6 lioxycholestensaures Salz durch das zehnfache Volum Aether, oder man fällt dasselbe Zusatz von 10 Vol. absol. Alkohol bei Siedehitze. Man filtrirt kochendheiß und Erkalten einen Niederschlag von oxycholestensaurem Salze, während das choles- alz gelöst bleibt. Die Salze der Dioxycholestensäure lösen sich nur in Benzol, xycholestensäure in Benzol und Aether, und die Salze der Cholestensäure in Benzol, l kaltem Alkohol (LATSCHINOW, Ж. 9, 82). — Die freie Säure fällt aus den Salzen lber, amorpher, käsiger Niederschlag aus, der beim Kochen mit Wasser schmilzt Erkalten harzartig erstarrt. Die trockne Säure schmilzt bei 60—70°. Kaum kochendem Wasser. Geht beim Trocknen nicht in ein Anhydrid über. — $)_4)_2$. — $Ag.C_{25}H_{39}O_4$. Schmilzt bei 130° und färbt sich dabei stahlblau.

holestensäure $C_{25}H_{40}O_5$. Gleicht im Aeußeren der Cholestensäure. Beim bei 100° geht die Säure in ein Anhydrid $C_{50}H_{78}O_9$ über. Sie schmilzt dann 0°. Die Salze lösen sich in Aether und in einem kochenden Gemisch von d absol. Alkohol. In kaltem Alkohol sind sie unlöslich. — $Pb(C_{25}H_{39}O_5)_2$. — Ag.Ā. Schmilzt nicht bei 140°.

ycholestensäure $C_{25}H_{40}O_6$. Gleicht im Aeußeren der Cholestensäure. Geht 10° in ein Anhydrid $C_{50}H_{78}O_{11}$ über, das bei 74—85° schmilzt. Wird von $KMnO_4$, rer Lösung, leicht oxydirt, wobei aber nur flüchtige Fettsäuren entstehen. — . Zerfließliche, amorphe Kugeln. — $Ca(C_{25}H_{39}O_6)_2$. — $Pb.Ā_2$. — $Cu.Ā_2$. — Ag.Ā. Ammoniak.

st wahrscheinlich ist Dioxycholestensäure identisch mit der Säure $C_{24}H_{40}O_6$, CH (*B.* 5, 510) bei der Oxydation von Cholesterin mit Chromsäuregemisch

tosterin (*Cholesterin der Pflanzen*) $C_{26}H_{44}O + H_2O$. *Vorkommen.* Im

Schmelzp.: 163°. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Benzhydrol über.

Tetramethyldiamidobenzhydrol $C_{17}H_{22}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH(OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Alkohol und Natriumamalgam (MICHLER, DUPERTIUS, *B.* 9, 1900). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen in Aether und Eisessig sind intensiv blau gefärbt.

Thiobenzhydrol $C_{13}H_{11}(SH)$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Thiopinakon $C_{26}H_{22}(SH)_2$, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Benzhydrol (ENGLER, *B.* 11, 926). — $Hg(C_{13}H_{11}S)_2$. Weifser Niederschlag.

2. Alkohole $C_{14}H_{14}O$.

1. **Phenylbenzylcarbinol** (Toluylenhydrat) $(C_6H_5.CH_2).CH(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$ mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 62), oder mit HCl und Zn, in alkoholischer Lösung (GOLDENBERG, *A.* 174, 332). Beim Erhitzen von Hydrobenzoïn $C_{14}H_{12}(OH)_2$ oder Desoxybenzoïn mit alkoholischem Kali (LIMPRICHT, SCHWANERT). I. $3C_{14}H_{12}(OH)_2 = 2C_{14}H_{14}O + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) $+ H_2$. — II. $3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_6O = 2C_{14}H_{14}O + H_2O + C_{18}H_{18}O_2$ (Diäthylcarbobenzoësäure). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 42°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Aether. 1 Thl. Alkohol (von 94%) löst bei 7° 4,2 Thle. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) leicht in Desoxybenzoïn verwandelt. Rauchende Jodwasserstoffsäure bewirkt Reduktion zu Dibenzyl $C_{14}H_{14}$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° oder bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure (von 20%) tritt Spaltung in Wasser und Stilben $C_{14}H_{12}$ ein.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. *Bildung.* Entsteht sehr leicht bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Toluylenhydrat (LIMPRICHT, SCHWANERT). — Dickflüssig. Zerfällt bei der Destillation, nur zu einem geringen Theile, in Essigsäure und Stilben. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **p-Phenyltolylcarbinol** $(CH_3.C_6H_4).CH(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenyltolylketon mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 265). — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52—53°.

3 Alkohole $C_{15}H_{16}O$.

1. **Dimethylbenzhydrol** (Dibenzylcarbinol) $(CH_3.C_6H_4)_2.CH(OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibenzylketon mit Natriumamalgam (WEILER, *B.* 7, 1184). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69° (W.); 61—61,5° (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). Unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton, Eisessig.

2. **Benzyl-p-Tolylcarbinol** $(C_6H_5.CH_2).CH(C_6H_4.CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzyl-p-Tolylketon $C_{15}H_{14}O$ mit Natrium (MANN, *B.* 14, 1646). — Kleine, warzenförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 66°; destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in H_2O und Benzyl-p-Tolyläthylen $C_{15}H_{14}$.

LXXV. Alkohole $C_nH_{2n-16}O$.

1. Fluorenalkohol $C_{13}H_{10}O = \left<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right>CH.OH$ (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 504). *Bildung.*

Beim Behandeln einer kaltgehaltenen, alkoholischen Lösung von Diphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$ mit Natriumamalgam. — Hexagonale Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von einer wässrigen Lösung von CrO_3 in Diphenylenketon übergeführt.

Fluorenäther $C_{26}H_{18}O = (C_{13}H_9)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fluorenalkohol für sich oder mit Essigsäureanhydrid oberhalb des Schmelzpunktes. — Harzartig. Schmelzp.: 270°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol (B.).

Acetat $C_{15}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_9$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Fluorenalkohol mit Essigsäureanhydrid auf 100°. — Rhombische Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 75°.

2. Alkohole $C_{14}H_{12}O$.

1. **Hydroanthranol** $CH_2\left<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right>CH(OH)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl.

anthrachinon mit 2 Thln. Zinkstaub, 6 Thln. Ammoniaklösung und 4 Thln. Wasser (KRGER, *J. pr.* [2] 23, 139). Das Produkt wird mit Ligroïn ausgezogen. — Lange, feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 76°. Löslich in kochendem Wasser; in Alkohol, Aether, Ligroïn, CS_2, Benzol. Zerfällt sehr leicht, schon beim Liegen an der Luft, in Wasser und Anthracen; ebenso beim Kochen mit Wasser, Alkohol, Benzol oder beim Übergießen mit Acetylchlorid. Brom, in die Schwefelkohlenstofflösung des Dihydroanthranols gegossen, erzeugt Dibromanthracen.

Die Alkylderivate des Hydroanthranols $CH_2(C_6H_4)_2.CR(OH)$ entstehen beim Kochen von (3 Thln) Antrachinon mit (10 Thln.) Zinkstaub, (50 Thln.) Natronlauge (von 10 %) und (2—3 Thln.) Alkylbromiden oder leichter durch Erhitzen von (5 g) Alkyloxanthranolen $C_6H_4\langle{CH(OR) \atop CO}\rangle C_6H_4$ mit (10 g) Zinkstaub, (40 ccm) Ammoniak und (25 ccm) Wasser (LIEBERMANN, TOBIAS, *B.* 14, 800). Sie zerfallen, beim Kochen ihrer alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure oder etwas Salzsäure, in Wasser und Alkylanthracene C_nH_{2n-18}.

Isoamylhydroanthranol $C_{19}H_{22}O = C_6H_4\langle{C(C_5H_{11})OH \atop CH_2}\rangle C_6H_4$. Krystalle. Unlöslich in Wasser, äußerst löslich in Alkohol u. s. w. (LIEBERMANN, TOBIAS).

2. **Alkohol** $C_6H_5.CH:C(OH).C_6H_5$ (?).

Bildung. Das **Acetat** $C_2H_3O_2.C_{14}H_{11}$ entsteht beim Erhitzen von gebromtem Stilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Silberacetat und Eisessig auf 140° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 73). Es ist syrupförmig, zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Desoxybenzoïn und zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Essigsäure und Tolan $C_{14}H_{10}$. Beim Erhitzen mit Wasser oberhalb 200° liefert es Essigsäure und Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$.

LXXVI. Alkohol $C_nH_{2n-20}O$.

Phenylnaphtylcarbinol $C_{17}H_{14}O = (C_6H_5).CH(C_{10}H_7).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Phenylnaphtylketon mit Natriumamalgam (LEHNE, *B.* 13, 359). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 86,5°. Destillirt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Liefert mit H_2SO_4 oder P_2O_5 blauviolette Condensationsprodukte. Beim Behandeln von Phenylnaphtylcarbinol mit Benzol und P_2O_5 entsteht kein Diphenylnaphtylmethan, sondern α-Phenylnaphtylketon.

LXXVII. Alkohole $C_nH_{2n-22}O$.

1. **Triphenylcarbinol** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_3.C(OH)$. *Bildung.* Beim Kochen von Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ mit Chromsäuregemisch oder beim Behandeln von Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3.CBr$ mit Wasser (HEMILIAN, *B.* 7, 1206). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Triphenylmethan in 5 Thln. Eisessig und fügt, unter Erwärmen, allmählich CrO_3 hinzu, bis eine mit Wasser gefällte Probe sofort Krystalle abscheidet, die beim Kochen nicht sehr schmelzen (E. u. O. FISCHER, *B.* 14, 1944). — Monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 157° (H.), 159° (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 271). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Destillirt unzersetzt über Natronkalk; wird von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen. Liefert mit PCl_5 Triphenylcarbinolchlorid $C_{19}H_{15}Cl$. Beim Erhitzen mit Benzol und P_2O_5 entstehen Diphenyl und Triphenylmethan. $(C_6H_5)_3.C.OH + 2C_6H_6 = (C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_3.CH + H_2O$. Ebenso erhält man mit Toluol und P_2O_5 Diphenyltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH(C_6H_4.CH_3)$. Während der freie Alkohol sehr beständig ist, zersetzen sich viele seiner Ester sehr leicht; das Chlorid z. B. schon beim Kochen mit Wasser.

Chlorid $C_{19}H_{15}Cl$ und **Bromid** $C_{19}H_{15}Br$ siehe Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$ (S. 1282).

Aethyläther $C_{21}H_{20}O = C_2H_5.O.C_{19}H_{15}$. *Bildung.* Beim Kochen des Chlorides $C_{19}H_{15}Cl$ mit Alkohol (HEMILIAN). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heißem Alkohol.

Trinitrotriphenylcarbinol $C_{19}H_{13}N_3O_7 = (C_6H_4.NO_2)_3.C.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Trinitrotriphenylmethan mit CrO_3 und Essigsäure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 256). Entsteht nicht beim Nitriren von Triphenylcarbinol. — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—172°. Schwer löslich in heißem Alkohol, CS_2 und Aether, leichter in Benzol und Eisessig. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure in p-Rosanilin über.

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (Malachitgrün, Bittermandelölgrün)

$C_{23}H_{26}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tetramethyldiamidotriphenylmethan: durch Schütteln einer schwach mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung dieser Base mit Braunstein, in der Kälte (E. und O. FISCHER, *B.* 12, 796; 11, 950); oder durch Behandeln einer alkoholischen Lösung der Base mit Chloranil (O. FISCHER, *A.* 206, 130). Beim Erwärmen eines Gemisches von (2 Mol.) Dimethylanilin und dem halben Gewicht Chlorzink mit (1 Mol.) Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ (DOEBNER, *B.* 11, 1238). Hierbei entsteht ein Zinkdoppelsalz, das man aus der wässrigen Lösung des Reaktionsproduktes durch NaCl ausfällt. Es wird durch ein Alkali zerlegt und die freie Base in das Oxalat übergeführt (DOEBNER, *B.* 13, 2222). Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzoylchlorid (O. und E. FISCHER) oder Benzoësäureanhydrid (O. FISCHER) mit 2 Thln. Dimethylanilin und $1^1/_2$ Thl. Chlorzink. — Farblose, würfelähnliche Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 132° (D.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit grüner Farbe, ziemlich löslich in CS_2 und Aceton, leicht in heifsem Benzol und Ligroin. Frisch gefällt ist die Base in Aether leicht löslich; in krystallisirter Form löst sie sich schwer. Die Base und ihre Salze bleiben beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unzersetzt. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 250° entsteht Benzoyldimethylanilin $C_7H_5O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Wird von Zink und HCl in Tetramethyldiamidotriphenylmethan zurück verwandelt. Verbindet sich leicht (schon bei wiederholtem Umkrystallisiren) mit Alkoholen. Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, in eisessigsaurer Lösung, ein amorphes, gelbliches Hexanitroderivat, das sehr schwer löslich und indifferent ist und nicht mehr färbt. Löst sich in Säuren zu farblosen Lösungen, die erst nach einigem Stehen, rascher beim Erhitzen, in Farbstoffe übergehen. Offenbar entsteht erst ein Additionsprodukt, das später, unter Wasserverlust, in den Farbstoff übergeht.

$C_{23}H_{26}N_2O.HCl$	$C_{23}H_{25}N_2Cl$
Farblose Lösung	Malachitgrün.

Die neutralen Salze sind grün und in Wasser meist sehr leicht löslich. Sie färben Zeuge intensiv smaragdgrün. Die sauren Salze (mit Mineralsäuren) sind rothgelb und werden schon durch Wasser in neutrale Salze übergeführt.

Salze: O. FISCHER, *A.* 206, 132. — $C_{23}H_{24}N_2.ZnCl_2 + H_2O$. Glänzende, grüne, schmale Blättchen oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $3(C_{23}H_{24}N_2.HCl).2ZnCl_2 + 2H_2O$ (DOEBNER). Dicke, cantharidenglänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser (O. FISCHER, *B.* 14, 2521). — $C_{23}H_{24}N_2.H_2SO_4$. Dicke Krystalle. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in cantharidengrünen Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2C_{23}H_{24}N_2.3C_2H_2O_4$. Grüne Prismen; etwas weniger in Wasser löslich als die anderen Salze. Löslich in Alkohol (DOEBNER, *B.* 13, 2224). — Pikrat $C_{23}H_{24}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grüne, goldglänzende Nadeln (aus Benzol) (DOEBNER). Fast unlöslich in Wasser. — Dipikrat $C_{23}H_{24}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Prismen (aus Benzol).

Jodmethylat $C_{23}H_{25}(OCH_3)N_2(CH_3J)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Digeriren der Base mit Jodmethyl und Holzgeist bei 100—110° (FISCHER). — Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert bei 100° Wasser und Jodmethyl. Hinterlässt bei 160° die freie Base $C_{23}H_{26}N_2O$.

Nach DOEBNER (*B.* 13, 2225) entsteht beim Erhitzen der Base mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° die **Verbindung** $C_{23}H_{26}N_2O(CH_3J)_2$. Sie bildet hellgrüne Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 171—172°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr schwer in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Verändert sich nicht bei 100°.

Aethylat $C_{25}H_{30}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5)OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Base $C_{23}H_{26}N_2O$ mit Alkohol im Rohr auf 110° (O. FISCHER, *A.* 206, 132). — Schmelzp.: 162°.

Teträthyldiamidotriphenylcarbinol $C_{27}H_{34}N_2O = [N(C_2H_5)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$. *Darstellung.* Durch Oxydation von Teträthyldiamidotriphenylmethan (O. FISCHER, *B.* 14, 2521). — Das Oxalat $C_{27}H_{34}N_2O.C_2H_2O_4$ wird in gleicher Weise wie Malachitgrün als Farbstoff benutzt. Es krystallisirt aus Wasser in grofsen, goldglänzenden Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird beim Trocknen matt blaugrün.

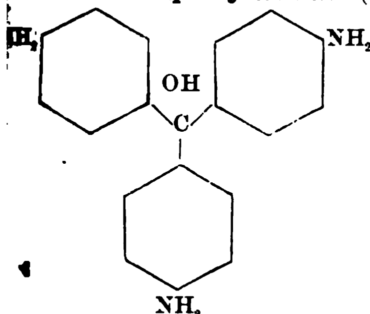
Nitrobittermandelölgrün $C_{23}H_{25}N_3O_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.NO_2).OH$.

1. m-Nitrobittermandelölgrün. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chloranil (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 802; vrgl. *B.* 13, 672). — Die freie Base krystallisirt schwer. — Pikrat $C_{23}H_{23}N_3O_2.C_6H_2(NO_2)_3O$. Kleine, grüne Nadeln (aus Alkohol oder Benzol).

2. p-Nitrobittermandelölgrün. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid und 2 Mol. Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 800). Beim Erwärmen einer Lösung von p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.NO_2).OH$ in verd. Schwefelsäure mit Braunstein (O. FISCHER, *B.* 14, 2528). — Feine, gelbe, goldglänzende Prismen oder grofse, granatrothe Rosetten (aus Alkohol). Weniger löslich als

...termandelölgrün. Giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure, in alkoho...scher Lösung, erst einen violetten Farbstoff und dann Tetramethyl-p-Leukanilin, welches ...ch Oxydation äufserst leicht wieder in den violetten Farbstoff übergeht. — Das **Pikrat** ...det feine, mikroskopische Nadeln. Es löst sich sehr schwer in Benzol, etwas leichter in sieden...m Alkohol.

Triamidotriphenylcarbinol (p-Rosanilin) $C_{19}H_{19}N_3O = (NH_2.C_6H_4)_3.C(OH) =$



. *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemenges ...n Anilin und p-Toluidin mit Arsensäure (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] 8, 192). Beim Be...ndeln von Trinitrotriphenylcarbinol $[C_6H_4(NO_2)]_3.C(OH)$ mit Zinkstaub und Essigsäure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 274). — Wird aus den Salzen, durch Natron, in amorphen Flocken gefällt, die sich rasch in Krystallblättchen umwandeln (R.). Zerfällt beim Er...itzen mit Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 180—200° in Anilin und p-Toluidin. ...eht beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in p-Leukanilin $C_{19}H_{19}N_3$ über. — $C_{19}H_{18}N_3Cl$. 100 Thle. Wasser lösen bei 9° 0,240 Thle. (R.).

Hydrocyanrosanilin $C_{19}H_{18}N_3.CN$. *Darstellung.* Man übergiefst ein Rosanilinsalz ...it Alkohol, setzt KCN zu und erwärmt. Das ausgeschiedene Pulver wird in verdünnter ...lzsäure gelöst und die, mit etwas Alkohol versetzte Lösung, durch NH_3 gefällt (H. MÜLLER, ... 1866, 2). — Farblose, viereckige, schiefe Prismen (aus Alkohol) (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 274). Schwer löslich in heifsem Alkohol. Zersetzt sich bei 160° ohne zu ...chmelzen. Verbindet sich mit Säuren. Das salzsaure Salz zerfällt bei 180—190° glatt ...n HCl, HCN und Rosanilinsalz. $C_{19}H_{18}N_3.CN.3HCl = 2HCl + HCN + C_{19}H_{18}N_3Cl$.

Diazo-p-Rosanilinchlorid $C_{19}H_{13}N_6O.Cl_3$ entsteht beim Behandeln von salzsaurem p-Rosanilin mit salpetriger Säure (E. und O. FISCHER). — $C_{19}H_{13}N_6OCl_3.3AuCl_3$. Gelbe, ...rystallinische Flocken. Schwer löslich in Wasser.

Diazohydrocyan-p-Rosanilinchlorid $C_{20}H_{12}N_7Cl_3 + 2H_2O$ erhält man bei anhalten...em Einleiten von salpetriger Säure in die salzsaure, alkoholische Lösung von Hydro...yan-p-Rosanilin (FISCHER). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim ...ochen mit Wasser in Stickstoff und das Hydrocyanaurin $C_{19}H_{12}(CN)(OH)_3$. Weit com...licirter ist die Zersetzung durch Alkohol.

Penthamethylrosanilin (Methylanilinviolett) $C_{24}H_{29}N_3O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.(C_6H_4.NH.CH_3).OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dimethylanilin durch Kalium...lorat und Kupfervitriol, durch Kupfernitrat und Kochsalz (HOFMANN, *B.* 6, 357) oder ...im Erwärmen desselben mit Benzolsulfochlorid auf 100°. $3C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_5.SO_2Cl = C_{24}H_{28}N_3Cl + 2H_2O + C_6H_5.SH$ (HASSENCAMP, *B.* 12, 1275). Hexamethyltriamidotri...henylmethan $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]$ zerfällt beim Schütteln mit Braunstein und verd. ...chwefelsäure glatt in Ameisenaldehyd und Methylviolett (E. u. O. FISCHER, *B.* 11, 2097). - Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit violetter ...arbe. Schmilzt unter Wasser. Löst sich leicht in Säuren; die Salze werden durch ...atron, aber nicht durch Ammoniak zerlegt (HOFMANN). Geht beim Erhitzen mit ...chwefelammonium in Pentamethylleukanilin über. — $C_{24}H_{28}N_3.J$. Mikroskopische Nadeln. ...enig löslich in Alkohol und Aether (HOFMANN).

Pikrat $C_{24}H_{27}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Bronzefarbene Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in ...ltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas weniger in ...ltem (H.).

Brompentamethylrosanilin $C_{24}H_{28}BrN_3O$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure ...lz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Brom auf 120° (BRAN...ENBURG, BRUNNER, *B.* 10, 1845; 11, 697). — $C_{24}H_{26}BrN_3.3HBr$. Dunkelblaue kupfer...änzende, zerfliefsliche Masse. Löslich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe.

Durch Behandeln von Rosanilin mit Jodmethyl und Holzgeist werden violette **Farb...ffe** (HOFMANN's Violett) dargestellt, gebildet durch den Eintritt von Methylgruppen

an die Stelle von Wasserstoff im Rosanilin. Die Farbstoffe haben eine verschie Nuance, je nachdem 3 oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind (HOFMANN, *J.* 1 418). Dass sich auch ein Pentamethylrosanilin, auf diese Weise, wird erhalten la kann keinem Zweifel unterliegen. Es ist indessen unzulässig das käufliche HOFMANN' Violett mit dem Methylanilinviolett, ohne Weiteres, zu identificiren, weil Letzteres vom Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$ ableitet, das käufliche Rosanilin aber, zum gröfsten Th aus dem Körper $C_{20}H_{21}N_3O$ besteht und sich vom Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ abl Wurde zur Fabrikation von HOFMANN's Violett ein p-rosanilinhaltiges Präparat wendet, so enthält es natürlich Methylanilinviolett beigemengt (E. u. O. FISCHER 194, 294; vrgl. HOFMANN, *B.* 6, 362).

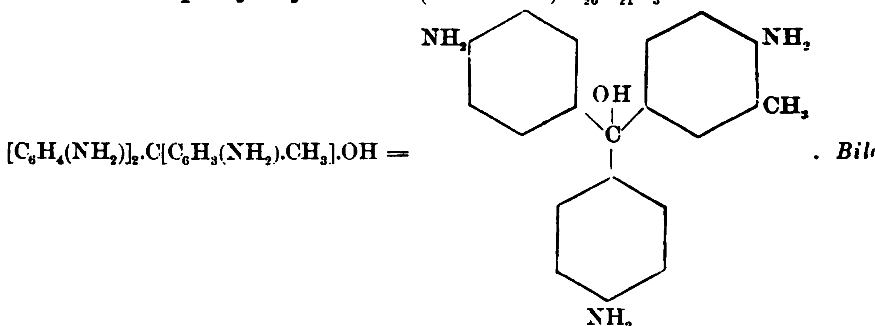
Hexamethyl-p-Rosanilin $C_{25}H_{31}N_3O = OH.C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$. *Bildung.* Jodür dieser Base entsteht, neben dem Jodmethylat derselben, beim Erhitzen von Me anilinviolett mit Holzgeist und Jodmethyl auf 115—120°. Aus der Lösung krystal das Jodmethylat, während das Jodür gelöst bleibt (HOFMANN, *B.* 6, 363). — J $C_{25}H_{31}N_3O.2HJ$. Grüne Krystalle. Verliert bei 100° 1 Mol. Jodmethyl und geht in das des Methylanilinvioletts $C_{24}H_{28}N_3J$ über. — Pikrat $C_{25}H_{29}N_3.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Kupfe glänzende Prismen, die im durchfallenden Lichte gelbgrün erscheinen.

Jodmethylat $C_{26}H_{32}N_3J_3 = C_{25}H_{31}N_3J_2.CH_3J$. *Darstellung.* Man erhitzt Stunden lang 10 Thle. p-Rosanilin mit 12 Thle. Jodmethyl und 20 Thln. Holzgeist auf (HOFMANN, *B.* 6, 365). — Vrgl. Hexamethylrosanilin (S. 1386).

2. Diphenyltolylcarbinol $C_{20}H_{18}O = (CH_3.C_6H_4)C(C_6H_5)_2.OH$. *Bildung.* Beim handeln von Diphenyltolylmethan $C_{20}H_{18}$ mit CrO_3 und Essigsäure (E. und O. FISC *A.* 194, 283). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Li

Triamidodiphenyltolylcarbinol (Rosanilin) $C_{20}H_{21}N_3O =$

$[C_6H_4(NH_2)]_2.C[C_6H_3(NH_2).CH_3].OH =$



. *Bil*

Die technische Darstellung der Rosanilinsalze geschieht durch Oxydation eines Gem von Anilin, p- und o-Toluidin. $C_6H_7N + 2C_7H_9N + O_3 = C_{20}H_{21}N_3O + 2H_2O$. Aus re o-Toluidin und Anilin kann kein Fuchsin dargestellt werden (O. u. E. FISCHER; R STIEHL, *B.* 13, 2205). Als Oxydationsmittel sind die verschiedensten Stoffe vorgesc worden: Zinnchlorid (VERGUIN, *J.* 1860, 720), Quecksilbernitrat (GERBER-KELL 1860, 720) u. a. Am bequemsten hat sich die Anwendung der Arsensäure er (MEDLOCK; GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1860, 721). — *Darstellung.* Man erhitzt, in Retorte, Anilinöl mit syrupdicker Arsensäure auf 120—140°. Dabei destillirt mit den W dämpfen ein Theil der Basen unzersetzt über. Den Rückstand löst man in verdünnter Sal und fällt durch Kochsalz salzsaures Rosanilin. Alle Arsensäure bleibt an Natron gebun Lösung und kann daraus durch Zusatz von Kalk und Kreide gefällt werden. Dem käu Fuchsin dürfte, seiner Bildungsweise nach, kein Arsen anhaften. Wenn trotzdem arsenh Fuchsine häufig genug im Handel vorkommen, so ist dies durch eine ungenügende Rei der Waare zu erklären. Namentlich die bei der Oxydation gebildete arsenige Säure s dem Fuchsin leicht anzuhaften. Aufser dem salzsauren Salze kommt auch zuweil essigsaure Rosanilin als Fuchsin im Handel vor.

Um ein absolut arsenfreies Fuchsin herzustellen sind verschiedene Verfahren vorgesc worden. DEPOUILLY und LAUTH (*J.* 1860, 721) erhitzen Anilinöle mit Anilinnitrat; Co (*J.* 1869, 1162) behandelt Anilinöl (d. h. Anilin mit Toluidin gemengt) mit Nitrotolu Nitrobenzol enthält), Salzsäure und kleine Mengen von metallischem Eisen. COUPIER's Verf zweckmäfsig modificirt, durch Weglassung von Salzsäure und Eisen, hat sich technisch b (BRÜNING, *B.* 6, 25).

Für Versuche im Kleinen (Vorlesungsversuche) eignet sich am besten das Erhitzen der

mit festem Sublimat. (Nach FIELD, *D.* (1865) 177, 410 soll man 2 Thle. Anilinöl mit 1 Thl. gelinde erhitzen und dann das Produkt in Alkohol lösen).

Die Fuchsinbildung wurde zuerst von NATANSON (*A.* 98, 297) 1856 beobachtet, gelegentl. der Einwirkung von Aethylenchlorid auf Anilin; dann von HOFMANN (*J.* 1858, 351) bei Einwirkung von CCl_4 auf Anilin. Früher schon (*A.* 47, 72) (1843) theilte HOFMANN mit, Anilin beim Erwärmen mit etwas rauchender Salpetersäure, sich erst blau und dann ...roth färbe.

In der Technik werden Anilinöle oxydirt, d. h. Gemenge von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin. Es ...sich dabei vorzugsweise das Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$. Sehr wahrscheinlich sind aber demselben ...e Mengen p-Rosanilin $C_{19}H_{19}N_3O$ und vielleicht auch der Base $C_{21}H_{23}N_3O$ beigemengt (O. E. FISCHER, *A.* 194, 276; *B.* 13, 2206).

Die im Folgenden zu beschreibenden Salze und Derivate sind sämmtlich mit Handels...e angestellt und beziehen sich daher im Allgemeinen auf das Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$. ... bleibt in den meisten Fällen dahingestellt, ob die analysirten Präparate wirklich ...ogen waren.

Rosanilin und Rosanilinsalze: HOFMANN, *J.* 1862, 347. — Das freie Rosanilin krystallisirt in Nadeln oder Tafeln. Es ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, ...was löslicher in Alkohol. Liefert bei der Destillation Anilin und Ammoniak (HOFMANN, ... 132, 163). Verbindet sich mit 1 bis 3 Molekülen einer einbasischen Säure. Die ein...rigen Salze sind sehr beständig; sie sind im durchfallenden Lichte roth und besitzen ...en grünen Metallglanz. Ihre alkoholischen Lösungen sind intensiv carmoisinroth ge...bt. Sie färben Wolle und Seide direkt (1 Thl. Fuchsin vermag 200 Thle. Wolle ...kelrosa zu färben). Für das Färben von Baumwolle bedarf es eines Beizmittels ...lbeize, Gerbstoff, Thonerdesalze), und beim Baumwollendruck mischt man den Farbstoff ...t Albumin (oder Caseïn). — Die dreisäurigen Salze sind braungelb, löslicher in Wasser ...d Alkohol als die einsäurigen. Sie zersetzen sich bei 100° und durch Wasser. Das ...lzsaure Salz verhält sich wie eine Base. Beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Wasser auf 235° werden Phenol, NH_3, eine bei 176° schmelzende Base $C_{20}H_{20}N_2O_2$, die ... rothen Nadeln krystallisirt und ein öliges Platindoppelsalz liefert, und eine Säure $C_{20}H_{19}NO_3$ gebildet. Die Säure krystallisirt ebenfalls in rothen Nadeln und löst sich in Alkohol und in siedendem Wasser (LIEBERMANN, *B.* 5, 144). Steigert man die Hitze auf 270°, ...o zerfällt das Rosanilin in NH_3, Phenol und Dioxybenzophenon $[C_6H_4(OH)]_2.CO$ (LIEBERMANN, *B.* 6, 951; 11, 1435). Beim Erhitzen von Rosanilin mit salzsäurehaltigem Wasser auf 240° tritt Zerlegung in Anilin, Toluidin und Harze ein (L., *B.* 5, 146).

$C_{20}H_{20}N_3.Cl$ (bei 130°). Rhombische Tafeln. Schwer löslich in Wasser, löslicher in Alkohol. — $(C_{20}H_{20}N_3.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{20}H_{19}N_3.3HCl$. Nadeln. Liefert beim Behandeln mit Wasser das Salz $C_{20}H_{20}N_3Cl$. — $(C_{20}H_{20}N_3Cl.2HCl)_2.3PtCl_4$. — $C_{20}H_{20}N_3Br$. Schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $(C_{20}H_{19}N_3)_2.H_2SO_4$ (bei 130°). Metallisch-grüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

Acetat $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_4O_2$. Dicke Krystalle. In Wasser und Alkohol leichter löslich als das salzsaure Salz. — Oxalat $(C_{20}H_{19}N_3)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. — Pikrat $C_{20}H_{19}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. In Wasser sehr schwer lösliche rothe Nadeln. — Das Tannat ist völlig unlöslich in Wasser, ...t sich aber in Alkohol und Essigsäure. Carminfarben (KOPP, *J.* 1862, 694).

Hydrocyanrosanilin $C_{20}H_{20}N_3.CN$. *Darstellung.* Siehe p-Rosanilin (H. MÜLLER, ... 1866, 2). — Wird aus den Salzen, durch NH_3, als Krystallpulver gefällt; aus alkoholischer Lösung werden monokline Krystalle erhalten. Giebt weder Blausäure- noch Rosanilinreaktionen. — Das salzsaure Salz bildet große (monokline?) Krystalle; leicht löslich in Alkohol. — Das Platindoppelsalz ist leicht löslich und harzig. — Das Pikrat ist ein gelber, flockiger, unlöslicher Niederschlag, der schon in gelinder Wärme zu einem dunkelgelben Harze zusammenbackt.

Tetrabromrosanilin $C_{20}H_{17}Br_4N_3O$ (?). *Darstellung.* Durch Fällen eines Rosanilinsalzes mit Brom (CARO, GRAEBE, *A.* 179, 203). — Die freie Base krystallisirt aus Benzol in Säulen; sie ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Die Salze sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol mit violetter Farbe.

Methylirte Rosaniline: GIRARD, HOFMANN, *B.* 2, 440.

Monomethylrosanilinsalze entstehen bei der Oxydation von Monomethylanilin [LAUTH, *Répert. chim. appl.* 3, 345 (1861); *Bl.* 7, 363 (1867)].

Trimethylrosanilin $C_{23}H_{27}N_3O = C_{20}H_{18}(CH_3)_3N_3O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Rosanilinsalz mit 2 Thln. Jodmethyl, 8 Thln. Holzgeist und 1 Thl. KOH (HOFMANN, *N. Handw. d. Chemie* 1, 624). Beim Erhitzen eines Gemenges von Mono- und Dimethylanilin mit $CuCl_2$; Rosanilin und Jodgrün setzen sich, in alkoholischer Lösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur um unter Bildung von Trimethylrosanilin (GIRARD, VILLM, *Bl.* 25, 200). — Das Jodür $C_{23}H_{26}N_3J$ krystallisirt; löst sich schwer in Wasser,

leicht in Alkohol. — Das salzsaure und das essigsaure Salz kommen im Handel als Ho[illegible] MANN's Violett vor.

Tetramethylrosanilin $C_{24}H_{29}N_3O$. *Bildung.* Das Jodür $C_{24}H_{29}N_3J$ wird [illegible] Nebenprodukt bei der Darstellung von Jodgrün, im Grofsen, gewonnen. Es entsteht [illegible] aus dem Jodgrün durch Erhitzen auf 120—150°. — Lange, dünne, blauviolette Nad[illegible] Aeufserst löslich in Alkohol.

Pentamethylrosanilin $C_{25}H_{31}N_3O$. *Darstellung.* Das Jodür (Jodgrün) wird d[illegible] Erhitzen von 1 Thl. Fuchsin mit 2 Thln. Holzgeist und 2 Thln. Jodmethyl auf 100° dargest[illegible] Das Produkt wird mit heifsem Wasser behandelt, die ungelösten violetten Farbstoffe ab[illegible] und die Lösung mit Soda genau neutralisirt und dann mit Kochsalz gesättigt. Hierdurch wi[illegible] der Rest an Beimengungen abgeschieden und aus der Lösung wird nun durch Pikrinsäure d[illegible] Pikrat des Pentamethylrosanilins — käufliches Jodgrün — gefällt.

Aus der Lösung des Chlorürs wird durch conc. Kalilauge ein chlorhaltiges, brä[illegible] liches Harz abgeschieden, das sich in reinem Wasser leicht löst und erst an Silb[illegible] oxyd alles Chlor abgiebt. Das so dargestellte freie Pentamethylrosanilin $C_{25}H_{31}N_3[illegible]$ ist in reinem Wasser sehr leicht löslich und wird daraus nur durch sehr concentri[illegible] Kalilauge als farbloses Harz gefällt. Es löst sich in verdünnter, kalter Salzsäure [illegible] farblosen Flüssigkeit ($C_{25}H_{31}N_3O.2HCl$?), die erst beim Erwärmen (unter Bildung v[illegible] $C_{25}H_{31}N_3Cl$) grün wird (E. und O. FISCHER, *B.* 12, 2351). — Das Chlorid trocknet [illegible] Vacuum zu einer grünen, durchsichtigen, glasartigen Masse ein. — $C_{25}H_{35}N_3O.Cl_2.ZnCl_2$. Sch[illegible] krystallisirtes, käufliches „Jodgrün". Verliert erst bei längerem Stehen im Vacuum 1 Mol. W[illegible] Löslich in Wasser. Die grüne Lösung wird auf Zusatz von Säuren gelbbraun (APPENZELLER, B[illegible] 965). — $C_{25}H_{31}N_3Cl_2.PtCl_4$. Brauner, nicht krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alko[illegible] und Aether. $C_{25}H_{31}N_3J_2 + H_2O$. Grüne, metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Löslich [illegible] Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser im Vacuum. Verliert beim Erwär[illegible] Jodmethyl und bildet $C_{24}H_{28}N_3J$. Giebt mit Jodzink eine krystallisirte Verbindung. — Pikr[illegible] $C_{25}H_{29}N_3.2(C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbgrüne, kupferglänzende Prismen (aus Alkohol). Völlig unlö[illegible] in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol.

Hexamethylrosanilin $C_{26}H_{33}N_3O = C_{20}H_{15}(CH_3)_6N_3O$. *Bildung.* Das Jodür wi[illegible] als Nebenprodukt bei der Darstellung von Jodgrün erhalten; es bildet sich auch be[illegible] Erhitzen von Pentamethylrosanilinjodür mit Jodmethyl oder bei mehrstündigem Erhitz[illegible] dieses Jodürs mit Holzgeist, im Rohr, auf 100°. $2C_{25}H_{31}N_3J_2 = C_{26}H_{34}N_3J_3 + C_{24}H_{28}N_3[illegible]$ — *Darstellung.* Man erhitzt 5 Thle. Rosanilin mit 6 Thln. Jodmethyl und 10 Thln. Holzgei[illegible] 3—4 Stunden lang auf 115° (HOFMANN, *B.* 6, 364). — Braungrüne, metallisch schillernde lange Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol mi[illegible] violetter Farbe. Verliert bei 150—160° langsam 2 Mol. Jodmethyl. Aus der alkoho[illegible] lischen Lösung wird durch Pikrinsäure Tetramethylrosanilinsalz $C_{24}H_{27}N_3.C_6H_2$ $(NO_2)_3O$ gefällt. — Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium in Tetra[illegible] methylleukanilin über.

Triäthylrosanilin $C_{26}H_{33}N_3O = [C_6H_4.NH(C_2H_5)]_2.C.OH)[C_6H_3(NH.C_2H_5).CH_3]$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1. Thl. Rosanilin mit 1 Thl. Jodäthyl, 10 Thln. Alkohol und 1 Thl. KOH (HOFMANN). — Die freie Base entwickelt bei der Destillation Aethylanilin (HOFMANN, *A.* 132, 163). — Das Chlorür und Acetat werden zum Färben benutzt (HOFMANN's Violett). — $C_{26}H_{33}N_3.J_2$. Grünglänzende Krystalle. Löslich in Wasser mit violetter Farbe. Hat einen mehr röthlichen Ton und ist etwas weniger löslich als das entsprechende Trimethylrosanilinsalz.

Teträthylrosanilinjodid $C_{28}H_{35}N_3J$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Triäthylrosanilin mit Jodäthyl (HOFMANN, *J.* 1863, 419). — Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser harzartig gefällt.

Monophenylrosanilin $C_{26}H_{25}N_3O = C_{20}H_{20}(C_6H_5)N_3O$. *Bildung.* Entsteht als erstes Produkt bei der Einwirkung von Anilin auf Rosanilin (HOFMANN, *N. Handw.* 1, 626). — Die Salze werden als Violet impérial rouge in der Färberei angewandt. Sie bilden meist bronzeglänzende Krystalle, welche sich in Alkohol und Essigsäure mit violettrother Farbe lösen.

Diphenylrosanilin $C_{32}H_{29}N_3O = C_{20}H_{19}(C_6H_5)_2N_3O$. *Bildung.* Entsteht durch weitere Einwirkung von Anilin auf Rosanilin (HOFMANN). — Die Salze (Violet impérial bleu) haben eine blauviolette Farbe.

Triphenylrosanilin (Anilinblau) $C_{38}H_{33}N_3O = C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3N_3O$. *Bildung.* Die Salze dieser Base (bleu de Lyon, bleu de Paris) entstehen beim Erhitzen von Rosanilinsalzen mit überschüssigem Anilin (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1862, 696). Beim Erhitzen von rohem (ditolylaminhaltigem) Diphenylamin mit C_2Cl_6 (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1867, 963). Beim Behandeln eines Gemenges von Diphenylamin und o-Toluidin mit Brom (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 10, 1847). $2NH(C_6H_5)_2 + 2NH_2(C_7H_7) + 6Br = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_2N_3 +$

H_3 + 6HBr. — *Darstellung.* Man erhitzt am besten Rosanilinsalze von organischen Säuren (Essigsäure, Benzoësäure) mit Anilin. Die freie Base erhält man durch Eingiefsen der Lösung des Salzes in alkoholischem Ammoniak in Wasser (HOFMANN, *J.* 1863, 417). — Kaum krystallinisch. Färbt sich beim Waschen und Trocknen bläulich. Schmelzp.: 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Einsäurige Base. Giebt bei der trockenen Destillation Diphenylamin.

Salze: HOFMANN, *A.* 132, 162. — $C_{38}H_{32}N_3Cl$. Bläulichbraune Krystallkörner die bei ... rein braun werden. Völlig unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich mit blauer Farbe, in Alkohol. — $(C_{38}H_{31}N_3)_2.H_2SO_4$. In Alkohol weniger löslich als das salzsaure Salz.

Anilinblausulfonsäuren: BULK, *B.* 5, 417. 1. **Monosulfonsäure** $C_{38}H_{30}N_3(SO_3H)$. *Darstellung.* Durch 5—6 stündiges Erwärmen von salzsaurem Rosanilin mit Vitriolöl auf ...°. — Dunkelblaue Masse, die zu metallglänzenden Körnern eintrocknet. Unlöslich in Wasser. Die Lösungen der Salze sind wenig gefärbt. Erwärmt man sie aber mit Säuren (selbst Essigsäure), so wird die stark färbende Säure abgeschieden. Geht beim Erhitzen mit Schwefelammonium auf 100° in farblose Triphenylleukanilinsulfonsäure über. — $NaC_{38}H_{30}N_3SO_3$. Grauschwarz, amorph. Leicht löslich in heifsem Wasser mit blauer Farbe. Bildet das käufliche (wasserlösliche) Alkaliblau oder Nicholsonblau (die Salze des Triphenylrosanilins sind in Wasser unlöslich und lösen sich nur in Alkohol).

2. **Die Disulfonsäure** erhält man beim Erwärmen von 1 Thl. salzsaurem Triphenylrosanilin mit 5—6 Thln. Schwefelsäure auf 60°. — Die Salze sind in Wasser löslicher als jene der Monosulfonsäure. Das in kaltem Wasser leicht lösliche Natriumsalz bildet das käufliche, wasserlösliche Blau.

3. **Trisulfonsäure** entsteht neben der Disulfonsäure. Giefst man das Produkt der Einwirkung in Wasser, so wird die Disulfonsäure niedergeschlagen, während die Trisulfonsäure gelöst bleibt. Sie kann durch Sättigen der Lösung mit NaCl in feinen Flocken gefällt werden. — Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

4. **Tetrasulfonsäure.** *Bildung.* Ist das Endprodukt der Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenylrosanilin. — *Darstellung.* 1 Thl. Anilinblau wird mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 140° erhitzt. — Metallglänzende, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe. Die Salze sind leicht löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Schwefelammonium, auf 100°, entsteht Triphenylleukanilintetrasulfonsäure. — $Pb_2.C_{38}H_{27}N_3S_4O_{12}$ (bei 100°).

Tribenzylrosanilinjodmethylat $C_{42}H_{40}N_3J = C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3.CH_3J$. *Bildung.* Beim Behandeln von Rosanilin mit einer Mischung von Benzylchlorid, Jodmethyl und Holzgeist (HOFMANN, *B.* 6, 263). — Metallisch-grünglänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas löslicher in heifsem.

Tritolylrosanilin $C_{41}H_{39}N_3O = [(NH.C_7H_7).C_6H_4]_2.C(OH)[C_6H_3(NH.C_7H_7).CH_3]$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Rosanilinacetat mit 2 Thln. p-Toluidin (HOFMANN, *A.* 132, 290). $C_{20}H_{21}N_3O + 3C_7H_7.NH_2 = C_{41}H_{39}N_3O + 3NH_3$. — Die Salze sind meist löslicher als jene des Triphenylrosanilins. Bei der Destillation liefern sie Phenyltolylamin. — $C_{41}H_{38}N_3Cl$ (bei 100°). Kleine, blaue Krystalle, unlöslich in Wasser.

Acetylrosanilin $C_{22}H_{21}N_3O = C_{20}H_{18}(C_2H_3O)N_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ...saurem Rosanilin mit Acetamid auf 180° (BECKERHINN, *J.* 1870, 768). — Röthlichbraun. Unlöslich in Wasser, Aether und Alkalien, löslich mit rother Farbe in Alkohol, $CHCl_3$ und CS_2. Verbindet sich mit Säuren. — $C_{22}H_{21}N_3O.HCl$. Dunkelblau, metallglänzend. Löst sich mit violetter Farbe in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Aether gefällt.

Diazorosanilin. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in salzsaures Rosanilin (CARO, WANKLYN, *Z.* 1866, 511). — Die Diazorosanilinsalze zerfallen beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Aurin $C_{20}H_{16}O_3$. — $(C_{20}H_{15}N_6O.Cl_3)_2.3PtCl_4 + 6H_2O$ (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 279). — $C_{20}H_{15}N_6O.Cl_3.3AuCl_3$. Goldgelber, flockig-krystallinischer Niederschlag (F.).

Diazohydrocyanrosanilin. *Darstellung.* Durch Behandeln von salzsaurem Hydrocyanrosanilin mit salpetriger Säure entsteht salzsaures Diazohydrocyanrosanilin (E. u. O. FISCHER). — $C_{20}H_{14}(CN)N_6.Cl_3.3AuCl_3$. Gelber, flockiger Niederschlag. — Beim Kochen des Sulfates mit Wasser entsteht Hydrocyanaurin.

Rosanilin und Aldehyde: SCHIFF, *A.* 140, 101.

Triäthylidendirosanilin $C_{46}H_{45}N_7O_8 = (C_{20}H_{18}N_3)_2(C_2H_4)_3.HNO_3$. *Bildung.* Durch Versetzen von Rosanilinnitrat mit Aldehyd und Salzsäure (LAUTH, WILLM, *Wagner's Jahrb. d. Technol.* 1862, 565). — Blauer Farbstoff, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren, aber unlöslich in Salzlösungen.

Das aus Fuchsin darstellbare, schwefelhaltige Aldehydgrün ist bei den Farbstoffen beschrieben.

Valerylidenrosanilin $C_{25}H_{27}N_3 = C_{20}H_{17}N_3(C_5H_{10})$. *Bildung.* Beim Beha einer verdünnten, schwefligsauren Lösung von Rosanilinsalzen mit Valeraldehyd stehen Salze des Valerylidenrosanilins (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Einsäurige Base. Salze sind unlöslich in Wasser, Aether und in verdünnten Säuren. Leicht löslich violettblauer Farbe in Alkohol. Beim Erhitzen mit Alkohol und Jodäthyl entsteht Monoäthylderivat.

Oenanthylidenrosanilin $C_{27}H_{31}N_3 = C_{20}H_{17}N_3(C_7H_{14})$. *Darstellung.* Aus Ro linsalzen, schwefliger Säure und Oenanthol (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Verhält sich wie das Valerylidenderivat. — $C_{27}H_{31}N_3.2HCl.PtCl_4$. Gelb. — $C_{27}H_{31}N_3.HAsO_3$. Kupfe

Triönanthylidendirosanilin $C_{61}H_{74}N_6 = (C_{20}H_{16}N_3)_2(C_7H_{14})_3$. *Bildung.* Das Ac entsteht beim Zusammenreiben von Rosanilinacetat mit Oenanthol (SCHIFF). — $C_{61}H$ 2HCl.PtCl$_4$. Schmutzig, gelbbrauner, krystallinisch-flockiger Niederschlag. — $C_{61}H_{74}N_6$. 2PtCl$_4$. — $C_{61}H_{74}N_6.H_3AsO_4$. — Acetat $C_{61}H_{74}N_6.(C_2H_4O_2)_2$. Kupferglänzende Masse; lich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol mit tief violettblauer F

Benzylidenrosanilin $C_{27}H_{23}N_3$ s. Bittermandelöl.

LXXVIII. Alkohol $C_nH_{2n-24}O$.

Hydrophenolphtalidinchlorid $C_{20}H_{14}Cl_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_6H_4Cl)\\CH(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3Cl$. *Bil* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dichlorphenylanthranol $CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3Cl\end{matrix}\right\rangle C$ C_6H_4Cl mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 202, 97). — Lange Nadeln (aus CS_2). O sich an der Luft sehr leicht zu Dichlorphenylanthranol. Schmelzp.: 56°. Leicht l in Aether, Aceton, $CHCl_3$, CS_2; schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

LXXIX. Alkohol $C_nH_{2n-26}O$.

Phenylanthranol $C_{20}H_{14}O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Triphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$ in 3 Thln. Vitriolöl und Fälle Lösung mit Wasser (BAEYER *A.* 202, 55). Der Niederschlag wird mit kalter Soda gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallirt. — Gelbe Nädelchen. Sc unter Bräunung bei 141—144°. Zersetzt sich zum gröfsten Theil bei der Destill Mit gelber Farbe löslich in heifsem Alkohol, Ligroïn, Aceton. Sehr leicht lösl Aether mit stark grüngelber Fluorescenz. Löst sich, beim Erwärmen, in verd. ätz kohlensauren Alkalien. Giebt beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure Pheny thranol $CO(C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_5$. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Phenylant $C_{20}H_{14}$ und beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 170° Phenylanth hydrür $C_{20}H_{16}$.

Acetat $C_{22}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{13}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phe thranol mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BAEYER). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schm 165—166°. Löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton mit blauer Fl cenz. Ist gegen verdünnte Alkalien sehr beständig, wird aber von Vitriolöl verseift.

Dichlorphenylanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_4Cl)\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3Cl$. *Bildung.* Kochen von Phenolphtalideïnchlorid $CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3Cl\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_4Cl$ mit Zinkstaub und säure (BAEYER, *A.* 202, 95). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Sehr löslich in Alkohol; ziemlich leicht in Aceton und Aether mit blaugrüner Fluore leicht in Benzol und CS_2. Geht durch Oxydationsmittel in Phenolphtalideïnchlorid und durch Natriumamalgam in Hydrophtalidinchlorid $C_{20}H_{14}Cl_2O$. Liefert mit ein flüssiges Additionsprodukt, das durch Feuchtigkeit sehr rasch in HBr und P phtalideïnchlorid zerfällt.

Tetramethyldiamidophenylanthranol — s. Säure $C_{20}H_{16}O_3$.

LXXX. Alkohol $C_nH_{2n-80}O$.

…ylbenzhydrol $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH(OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln …Diphenylphenylketon $(C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$ mit Natriumamalgam (WEILER, *B.* 7, 1189). Kleine Nadeln. Schmelzp.: 151°. In Alkohol und Benzol äuſserst leicht löslich.

Alkohole mit 2 Atomen Sauerstoff.

Im Nachfolgenden sind nur solche Alkohole (Glykole) zusammengestellt, welche …i Hydroxylgruppen in der Seitenkette enthalten. Diejenigen (alkoholartigen) Körper, welchem blos ein Hydroxyl vorhanden, das andere Sauerstoffatom aber ganz an Kohlen… oder an Kohlenstoff und Sauerstoff u. s. w. gebunden ist, sind bei den Ketonen (als Oxy…ne z. B. $CH_2(OH).CO.C_6H_5$), Chinonen u. s. w. abgehandelt. Die beiden Hydroxyle …nen in einer oder in zwei Seitenketten vorkommen.

LXXXI. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$.

…ohole $C_8H_{10}O_2$.

. **Phtalalkohol** $o\text{-}C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer kochenden …ung von 1 Thl. Phtalylchlorid in 5 Thln. Eisessig mit Natriumamalgam. Der ge…ste Phtalalkohol wird durch Aether ausgeschüttelt (HESSERT, *B.* 12, 646). $C_6H_4(CO.Cl)_2$ …H $= C_6H_4(CH_2.OH)_2 + 2HCl$. — Krystalle. Schmelzp.: 56—62°. Ziemlich reichlich …ich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von kaltem Vitriolöl, …r vorübergehender Rothfärbung, rasch verharzt. Wird von Salpetersäure zu Phtalid …$_4$<$\overset{CH_2}{O}$>O, von $KMnO_4$ zu Phtalsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Absorbirt leicht Salzsäure…unter Bildung des nicht flüchtigen Chlorids $C_6H_4(CH_2.Cl)_2$ (s. o-Xylol).

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_8(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 17°. Destillirbar (H.).

. **p-Tolylenalkohol** $p\text{-}C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylenchlorid …$(CH_2Cl)_2$ mit 30 Thln. Wasser auf 170—180° (GRIMAUX, *A.* 155, 342). — Nadeln. …melzp.: 112—113°. Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich leicht …Wasserstoffsäuren. Wird von Chromsäuregemisch zu Terephtalsäure oxydirt.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_2.OH).C_6H_4.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen …Tolylenchlorid mit sehr conc. alkoholischem Kali auf 100° (GRIMAUX, *Bl.* 16, 193). — …ig. Siedep.: 250—252°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Giebt …Benzoylchlorid ein öliges Benzoylderivat.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2.C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Tolylenchlorid, Kalium…at und Alkohol bei 150° (GRIMAUX, *A.* 155, 342). — Blätter. Schmelzp.: 47°. Leicht …ich in Alkohol und Aether.

Monobenzoat $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_2.OH).C_6H_4.CH_2.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen …Tolylenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumbenzoat auf 100° (GRIMAUX, …155, 341). — Lange, dünne Nadeln. Sehr löslich in Alkohol und Aether.

Condensationsprodukte $n\text{-}(C_8H_8O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylenchlorid …t Wasser auf 200° oder beim Destilliren desselben mit sehr concentrirter, wässeriger …lauge (GRIMAUX). — Gelb, amorph, unlöslich, schmilzt gegen 300°.

. **Styrolenalkohol** (Phenylglykol) $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Beim Aus…sch der Bromatome im Styrolbromid $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ gegen Hydroxyl (ZINCKE, …UER, *B.* 11, 1400). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Styrolbromid mit ½ Thl. Kalium…nat und 2 Thln. Wasser. — Krystallisirt aus einem Gemenge von Ligroïn und Benzol …inen Nadeln. Schmelzp.: 67—68° (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1006). Sublimir… Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig, schwer in Ligroïn. …t beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das Pinakolin C_8H_8O über. Mit einer …wefelsäure von 20% entsteht α-Toluylsäurealdehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ und mit Schwefel…e von 65% der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Wird von Chromsäuregemisch oder Kalium…anganat zu Bittermandelöl oxydirt. Mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) entstehen …oylcarbinol $C_6H_5.CO.CH_2(OH)$ und Benzoylameisensäure $C_6H_5.CO.CO_2H$.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2).CH_2(C_2H_3O_2)$ ölig. (WACHENDORFF, ZINCKE. …), 1006).

Valerylidenrosanilin $C_{25}H_{27}N_3 = C_{20}H_{17}N_3(C_5H_{10})$. *Bildung.* Beim Be einer verdünnten, schwefligsauren Lösung von Rosanilinsalzen mit Valeraldeh stehen Salze des Valerylidenrosanilins (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Einsäurige Ba Salze sind unlöslich in Wasser, Aether und in verdünnten Säuren. Leicht lösl violettblauer Farbe in Alkohol. Beim Erhitzen mit Alkohol und Jodäthyl entst Monoäthylderivat.

Oenanthylidenrosanilin $C_{27}H_{31}N_3 = C_{20}H_{17}N_3(C_7H_{14})$. *Darstellung.* Aus linsalzen, schwefliger Säure und Oenanthol (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Verhält sic wie das Valerylidenderivat. — $C_{27}H_{31}N_3.2HCl.PtCl_4$. Gelb. — $C_{27}H_{31}N_3.HAsO_3$. Ku

Triönanthylidendirosanilin $C_{61}H_{74}N_6 = (C_{20}H_{16}N_3)_2(C_7H_{14})_3$. *Bildung.* Das entsteht beim Zusammenreiben von Rosanilinacetat mit Oenanthol (SCHIFF). — C 2HCl.PtCl$_4$. Schmutzig, gelbbrauner, krystallinisch-flockiger Niederschlag. — $C_{61}H_{74}$ 2PtCl$_4$. — $C_{61}H_{74}N_6.H_3AsO_4$. — *Acetat* $C_{61}H_{74}N_6.(C_2H_4O_2)_2$. Kupferglänzende Mass lich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol mit tief violettblaue

Benzylidenrosanilin $C_{27}H_{23}N_3$ s. Bittermandelöl.

LXXVIII. Alkohol $C_nH_{2n-24}O$.

Hydrophenolphtalidinchlorid $C_{20}H_{14}Cl_2O = C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_4Cl)}_{CH(OH)}\rangle C_6H_3Cl$. B Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dichlorphenylanthranol $CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3Cl}\rangle$ C_6H_4Cl mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 202, 97). — Lange Nadeln (aus CS_2). sich an der Luft sehr leicht zu Dichlorphenylanthranol. Schmelzp.: 56°. Leich in Aether, Aceton, $CHCl_3$, CS_2; schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

LXXIX. Alkohol $C_nH_{2n-26}O$.

Phenylanthranol $C_{20}H_{14}O = C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)}_{C(OH)}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Auflösen vo Triphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$ in 3 Thln. Vitriolöl und Fä Lösung mit Wasser (BAEYER *A.* 202, 55). Der Niederschlag wird mit kalter So gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallirt. — Gelbe Nädelchen. unter Bräunung bei 141—144°. Zersetzt sich zum gröfsten Theil bei der Des Mit gelber Farbe löslich in heifsem Alkohol, Ligroïn, Aceton. Sehr leicht l Aether mit stark grüngelber Fluorescenz. Löst sich, beim Erwärmen, in verd. kohlensauren Alkalien. Giebt beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure Phe thranol $CO(C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_5$. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Phenyla $C_{20}H_{14}$ und beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 170° Phenylan hydrür $C_{20}H_{16}$.

Acetat $C_{22}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{13}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von P thranol mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BAEYER). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sc 165—166°. Löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton mit blauer cenz. Ist gegen verdünnte Alkalien sehr beständig, wird aber von Vitriolö verseift.

Dichlorphenylanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O = C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_4Cl)}_{C(OH)}\rangle C_6H_3Cl$. *Bildung* Kochen von Phenolphtalideïnchlorid $CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3Cl}\rangle C(OH).C_6H_4Cl$ mit Zinkstaub u säure (BAEYER, *A.* 202, 95). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Seh löslich in Alkohol; ziemlich leicht in Aceton und Aether mit blaugrüner Flu leicht in Benzol und CS_2. Geht durch Oxydationsmittel in Phenolphtalideïnchlo und durch Natriumamalgam in Hydrophtalidinchlorid $C_{20}H_{14}Cl_2O$. Liefert m ein flüssiges Additionsprodukt, das durch Feuchtigkeit sehr rasch in HBr und phtalideïnchlorid zerfällt.

Tetramethyldiamidophenylanthranol — s. Säure $C_{20}H_{16}O_3$.

LXXX. Alkohol $C_nH_{2n-30}O$.

…ylbenzhydrol $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH(OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln Diphenylphenylketon $(C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$ mit Natriumamalgam (WEILER, *B.* 7, 1189). …e Nadeln. Schmelzp.: 151°. In Alkohol und Benzol äufserst leicht löslich.

Alkohole mit 2 Atomen Sauerstoff.

Im Nachfolgenden sind nur solche Alkohole (Glykole) zusammengestellt, welche …i Hydroxylgruppen in der Seitenkette enthalten. Diejenigen (alkoholartigen) Körper, …elchem blos ein Hydroxyl vorhanden, das andere Sauerstoffatom aber ganz an Kohlen… oder an Kohlenstoff und Sauerstoff u. s. w. gebunden ist, sind bei den Ketonen (als Oxy…e z. B. $CH_2(OH).CO.C_6H_5$), Chinonen u. s. w. abgehandelt. Die beiden Hydroxyle …en in einer oder in zwei Seitenketten vorkommen.

LXXXI. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$.

…hole $C_8H_{10}O_2$.

Phtalalkohol $o\text{-}C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer kochenden …ng von 1 Thl. Phtalylchlorid in 5 Thln. Eisessig mit Natriumamalgam. Der ge…te Phtalalkohol wird durch Aether ausgeschüttelt (HESSERT, *B.* 12, 646). $C_6H_4(CO.Cl)_2$ …H $= C_6H_4(CH_2.OH)_2 + 2HCl$. — Krystalle. Schmelzp.: 56—62°. Ziemlich reichlich …ch in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von kaltem Vitriolöl, …er vorübergehender Rothfärbung, rasch verharzt. Wird von Salpetersäure zu Phtalid …$H_4<^{CH_2}_{CO}>O$, von $KMnO_4$ zu Phtalsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Absorbirt leicht Salzsäure… unter Bildung des nicht flüchtigen Chlorids $C_6H_4(CH_2.Cl)_2$ (s. o-Xylol).

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_8(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 17°. Destillirbar (H.).

p-Tolylenalkohol $p\text{-}C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylenchlorid …$(CH_2Cl)_2$ mit 30 Thln. Wasser auf 170—180° (GRIMAUX, *A.* 155, 342). — Nadeln. …elzp.: 112—113°. Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich leicht …asserstoffsäuren. Wird von Chromsäuregemisch zu Terephtalsäure oxydirt.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_2.OH).C_6H_4.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen …olylenchlorid mit sehr conc. alkoholischem Kali auf 100° (GRIMAUX, *Bl.* 16, 193). — …ig. Siedep.: 250—252°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Giebt …enzoylchlorid ein öliges Benzoylderivat.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2.C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Tolylenchlorid, Kalium…t und Alkohol bei 150° (GRIMAUX, *A.* 155, 342). — Blätter. Schmelzp.: 47°. Leicht …ch in Alkohol und Aether.

Monobenzoat $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_2.OH).C_6H_4.CH_2.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen …olylenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumbenzoat auf 100° (GRIMAUX, …55, 341). — Lange, dünne Nadeln. Sehr löslich in Alkohol und Aether.

Condensationsprodukte $n\text{-}(C_8H_8O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylenchlorid …Wasser auf 200° oder beim Destilliren desselben mit sehr concentrirter, wässeriger …lauge (GRIMAUX). — Gelb, amorph, unlöslich, schmilzt gegen 300°.

Styrolenalkohol (Phenylglykol) $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Beim Aus…ch der Bromatome im Styrolbromid $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ gegen Hydroxyl (ZINCKE, …ER, *B.* 11, 1400). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Styrolbromid mit ½ Thl. Kalium…at und 2 Thln. Wasser. — Krystallisirt aus einem Gemenge von Ligroïn und Benzol …en Nadeln. Schmelzp.: 67—68° (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1006). Sublimir… Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig, schwer in Ligroïn. … beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das Pinakolin C_8H_8O über. Mit einer …efelsäure von 20% entsteht α-Toluylsäurealdehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ und mit Schwefel… von 65% der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$. Wird von Chromsäuregemisch oder Kalium…anganat zu Bittermandelöl oxydirt. Mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) entstehen …oylcarbinol $C_6H_5.CO.CH_2(OH)$ und Benzoylameisensäure $C_6H_5.CO.CO_2H$.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2).CH_2(C_2H_3O_2)$ ölig. (WACHENDORFF, ZINCKE. … 10, 1006).

Dibenzoat $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5.C_2H_3(C_7H_5O_2)_2$. Feine Nädelchen. Schmelzp.: 96—9 Sublimirbar.

Styrolrhodanid $C_{10}H_8N_2S_2 = C_6H_5.CH(SCN).CH_2.SCN$. *Bildung.* Beim Digeri von Styrolbromid mit Rhodankalium und Alkohol (NAGEL, *J.* 1880, 404). — Nadeln (a verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u Toluol, weniger in Wasser und Ligroïn. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert beim E hitzen mit alkoholischem Schwefelammonium Distyrolsulfid. Liefert beim Erhitzen n Salzsäure NH_3 und H_2S. Oxydationsmittel erzeugen Benzoësäure.

Verbindung mit Benzol $C_{10}H_8N_2S_2.C_6H_6$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelz 61—62°. Zersetzt sich an der Luft (N.).

Distyrolsulfid $(C_8H_8)_2S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Styrolrhodanid mit alkoh lischen Schwefelammonium auf 100—120° (NAGEL, *J.* 1880, 404). — Kleine, glänzen Blättchen. Schmelz.: 150—151°.

Nitrostyrolrhodanid $C_{10}H_7N_3S_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH(SCN).CH_2(SCN)$. *Bildun* Beim Behandeln von Styrolrhodanid mit rauchender Salpetersäure (NAGEL). — Fei Nädelchen. Schmelzp.: 111—112°. Liefert bei der Oxydation p-Nitrobenzoësäure.

Aether (Pinakolin) $C_8H_8O = C_6H_5.\overset{O}{\overline{CH.CH_2}}$. *Bildung.* Beim Kochen von Styrol alkohol mit wässeriger Schwefelsäure (von 16%) (ZINCKE, BREUER. *B.* 11, 1402). Dickes, gelbliches Oel. Siedep.: 260° bei 50 mm. Unlöslich in Wasser. Geht beim Koc mit Schwefelsäure (von 20%) oder mit conc. Salzsäure, Acetylchlorid oder Benzoylchlo in α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.COH$ über. Schwefelsäure von 65% erzeugt den Kohl wassersoff $C_{16}H_{12}$. Mit PBr_5 entsteht Styrolbromid. Benzoësäureanhydrid wirkt bei 2 nicht ein, aber mit Benzoësäure entsteht Styrolendibenzoat $C_6H_5.C_2H_3(C_7H_5O_2)_2$.

LXXXII. Alkhole $C_nH_{2n-14}O_2$.

Alkohole $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$.

1. **Hydrobenzoïn.** *Bildung.* Beim Behandeln von Bittermandelöl mit alkoholis Salzsäure und Zink (ZININ *A.* 123, 125); entsteht, neben Benzylalkohol und Isohy benzoïn, beim Behandeln von Bittermandelöl mit Natriumamalgam (FITTIG, AMM *A.* 168, 67). Beim Behandeln von Benzoïn $C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$ mit alkoholischem (ZININ *Z.* 1866, 343) oder mit Natriumamalgam (GRIMAUX *B.* 2, 281). Aus Benzil C CO.CO.C_6H_5 und Natriumamalgam (FORST, ZINCKE). Stilbenbromid giebt beim Behan mit Silberacetat oder Benzoat Essigester von Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin (FO ZINCKE *A.* 184, 254; vgl. LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 345; 160, 177). — *D stellung.* Je 10 g Bezoïn werden mit 100—120 g Alkohol (von 40—50%) gelinde erwärmt mit kleinen Stücken 4procentigen Natriumamalgams versetzt, bis alles Benzoïn gelöst ist. freiwerdende Natron wird von Zeit zu Zeit nahezu mit H_2SO_4 abgestumpft. Dann verdu man den meisten Alkokol und fällt die Flüssigkeit mit Wasser. Hierdurch wird Hydrobe gefällt, während alle Benzoësäure in Lösung bleibt. Das rohe Hydrobenzoïn nimmt ma Alkohol auf, filtrirt vom ungelösten Benzoïnpinakon $C_{28}H_{26}O_4$ ab und fällt das Filtrat mit Wa Das gefällte Hydrobenzoïn wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt; in den Mutterla bleibt eine kleine Menge Isohydrobenzoïn (BREUER, ZINCKE *A.* 198, 151). — Atlasglänze Blättchen (aus Essigsäure oder wässrigem Alkohol); monokline Tafeln (aus absolu Alkohol). Schmelzp.: 134° (FORST, ZINCKE). Siedet oberhalb 300°. Löslich in 400 T Wasser bei 15° und in 80 Thln. siedenden Wassers (FITTIG, AMMANN). Leicht lös in heifsem Alkohol. Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure erst in Benzoïn und d in Benzil über; mit Chromsäuregemisch entsteht Bittermandelöl (ZINCKE *A.* 198, 1 Liefert bei der Behandlung mit PCl_5 zwei (α und β) Stilbenchloride $C_{14}H_{12}Cl_2$, mit aber nur α-Chlorid und mit PBr_5 nur ein Bromid $C_{14}H_{12}Br_2$. Zerfällt beim Kochen verdünnter Schwefelsäure in Wasser, das Anhydrid $C_{14}H_{12}O$ und Diphenylalde $(C_6H_5)_2CH.COH$.

Anhydrid $C_{14}H_{12}O = \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ C_6H_5.CH \end{matrix}\!\!>\!O$. *Darstellung.* Man kocht je 10 gr Hydrobe mit 200 gr 20procentiger Schwefelsäure ½ Stunde lang am Kühler, giebt dann Wasser h und destillirt den Diphenylaldehyd ab. Den Rückstand zieht man mit Aether aus, entwä die ätherische Lösung durch $CaCl_2$ und destillirt dann den Aether ab. Der Rückstand wird Alkohol oder Aether umkrystallisirt. (BREUER, ZINCKE; vgl. LIMPRICHT, SCHWANERT *A.* 186). — Grofse, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelp.: 131—132°. Nicht Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Eis

in heifsem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen auf 250—270° in Bittermandelöl und n. $2C_{14}H_{12}O = 2C_7H_6O + C_{14}H_{12}$. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essig- die Körper $(C_{15}H_{13}O_2)x$, $C_{28}H_{22}O_3$ und Benzoësäure. Wird beim Erhitzen mit asserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor auf 200° zu Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ und a flüchtigen Oel reducirt, das von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt wird. efelsäure (von 20%) wirkt erst bei 200—210° auf Hydrobenzoïnanhydrid ein und bildet enylaldehyd $(C_6H_5)_2CH.CHO$. Leichter wirkt Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) ein erzeugt, bei 160—170°, Diphenylaldehyd, α-Stilbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$ und harzige nprodukte. Beim Kochen des Anhydrids mit Benzoylchlorid entsteht α-Stilben- id; ebenso wirkt PCl_5. Mit Essigsäure vereinigt sich das Anhydrid schon bei 160—170° ydrobenzoïndiacetat, während Essigsäureanhydrid erst bei 230—240° einwirkt und dann, n Hydrobenzoïndiacetat, noch Stilben und Bittermandelöl liefert.

Chlorid $C_{14}H_{12}.Cl_2$ (Stilbenchlorid). — **Bromid** $C_{14}H_{12}Br_2$ (Stilbenbromid) — Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ S. 1243, 1244.

Monacetat $C_{16}H_{16}O_3 = OH.C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydro- oïn mit Essigsäure auf 180° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 160, 190). — Lange ln (aus wässriger Essigsäure). Schmelzp.: 84° (FORST, ZINCKE). Sehr leicht löslich lkohol, Aether, Eisessig.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Stilben- id mit Silberacetat; beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit Essigsäure, Essigsäurean- id oder Acetylchlorid (FITTIG, AMMANN; FORST, ZINCKE; vrgl. SCHWANERT, LIMP- T). — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 134°. Nicht leicht löslich in m Alkohol; löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Monobenzoat $C_{21}H_{18}O_3 = OH.C_{14}H_{12}.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Di- at, beim Erhitzen von 1 Thl. Hydrobenzoïn mit 3 Thln. Benzoësäureanhydrid auf (FORST, ZINCKE). Man befreit das Rohprodukt durch Soda von der Benzoësäure, uf durch kochendes Wasser vom freien Hydrobenzoïn und behandelt es endlich mit er. Dadurch wird nur Monobenzoat ausgezogen, während das Dibenzoat ungelöst t. — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich eifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydro- oïn mit Benzoësäureanhydrid oder mit Benzoylchlorid; beim Behandeln von Stilben- id mit Silberbenzoat (FORST, ZINCKE). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 247°. Schwer h in kaltem Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, etwas leichter in kochendem Eisessig, l und heifsem Alkohol.

Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Körper $(C_{15}H_{13}O_2)x$ und oësäure, beim Eintragen von CrO_3 in eine kochende Lösung von je 1 g Hydrobenzoïn- drid in 20—30 ccm Eisessig (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 169). Man fällt die Lösung mit ser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst Körper $C_{28}H_{22}O_3$ aus. — Feine Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 5—155°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ Benzol. Liefert bei längerem Kochen mit CrO_3 und Essigsäure einen bei 97—98° elzenden Körper, der aus Alkohol in grofsen Tafeln krystallisirt. Beim Erhitzen Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° werden Dibenzyl und der Körper $C_{15}H_{13}O$ ldet.

Verbindung $(C_{15}H_{13}O_2)x$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Hydrobenzoïnanhy- mit CrO_3 und Essigsäure; beim Erhitzen des Körpers $C_{28}H_{20}O_3$ mit HJ und Phosphor 200° (BREUER, ZINCKE). — Breite Blättchen (aus wasserhaltigem Alkohol). Schmelzp.: —145°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, weniger ht in Ligroïn. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Benzophenon $I_5)_2$.CO.

Isohydrobenzoïn $C_{14}H_{12}(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrobenzoïn, bei der andlung von Bittermandelöl mit Natriumamalgam, in gröfserer Menge namentlich n, wenn das Amalgam auf ein (am Kühler) erhitztes Gemisch von Bittermandelöl und ser einwirkt. Bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart von Alkohol entsteht r Hydrobenzoïn als Isohydrobenzoïn, und zwar um so mehr, je stärker der Alkohol FITTIG, AMMANN, *A.* 168, 70). Stilbenbromid und Silberacetat liefern das Mon- t des Isohydrobenzoïns und die Diacetate von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn; Stilbenbromid, Kaliumacetat und Eisessig erhält man Isohydrobenzoïndiacetat, neben en und einer sehr kleinen Menge Hydrobenzoïndiacetat. (Stilbenbromid, Alkohol und mmacetat liefern nur Stilben und Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$) (FORST, ZINCKE, *A.* 182, — *Darstellung.* Stilbenbromid, gelöst in der dreifachen Menge Eisessig, wird mit (dem

$1\frac{1}{2}$fachen der theoretischen Menge) Kaliumacetat 10—12 Stunden lang am Kühler geko Nach dem Erkalten filtrirt man ab (auf dem Filter bleiben KBr, Stilben und Stilbenbro wäscht den Niederschlag mit Eisessig und destillirt aus den Filtraten die meiste Essigsäure Den Rest sättigt man mit Alkali, zieht durch Aether das gebildete Isohydrobenzoïndiacetat und zerlegt es durch Kochen mit alkoholischem Kali. Das freie Isohydrobenzoïn krystalli man aus Wasser um (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 154). — Krystallisirt wasserfrei aus Alkoh Aether oder verdünnter Essigsäure; aus Aether werden monokline Prismen erhalt Aus heifsem Wasser werden kleine, wasserhaltige Krystalle erhalten, die bei 95— schmelzen, jedoch sehr rasch das Wasser verlieren und dann undurchsichtig werden. I wasserfreien Krystalle schmelzen bei 119,5°; man erhält sie stets bei anhaltendem Koch der wässrigen Lösung oder bei starkem Eindampfen derselben. 1 Thl. löst sich in Thln. Wasser bei 15° und in 820 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Alkoh Aether und $CHCl_3$; in Alkohol leichter als Hydrobenzoïn. Auch in Essigsäure (von 30—50 ist Isohydrobenzoïn leichter löslich als Hydrobenzoïn (F., Z.). Verhält sich bei Oxydation (mit CrO_3 oder HNO_3) wie Hydrobenzoïn. Giebt mit PCl_3 oder PCl_5 α-Stilbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$; mit PBr_5 entsteht Stilbenbromid. Zerfällt beim Kochen verdünnter Schwefelsäure in Wasser, das Anhydrid $C_{14}H_{12}O$ und Diphenylaldeh $(C_6H_5)_2CH.CHO$; es wird aber mehr Anhydrid und weniger Aldehyd erhalten als Hydrobenzoïn. Beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid werden Isohydrobenzoïn-, Mo und Dibenzoat gebildet und daneben Hydrobenzoïndibenzoat. Es kann also I hydrobenzoïn zum Theil in Hydrobenzoïn umgewandelt werden (FORST, ZINCKE).

Anhydrid $C_{14}H_{12}O$. Gypsähnliche, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelz 101—102,5°. In Alkohol leichter löslich als Hydrobenzoïnanhydrid. Verhält sich starkem Erhitzen, gegen HCl, Chlorbenzoyl, Jodwasserstoffsäure und Phosphor. so gegen CrO_3 und Essigsäure ganz wie Hydrobenzoïnanhydrid. Mit PCl_5 entsteht aber, au α-Stilbenchlorid, viel eines chlorhaltigen Körpers $C_{28}H_{23}ClO$. Verbindet sich nicht Essigsäureanhydrid bei 160—170° und fast gar nicht mit Essigsäure bei 250°; da wirken Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid auf Isohydrobenzoïnanhydrid ganz wie Hydrobenzoïnanhydrid (BREUER, ZINCKE).

Monacetat $OH.C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Entsteht in grofser Menge bei der I wirkung von Kaliumacetat oder Silberacetat auf Stilbenbromid (FORST, ZINCKE, *A.* 282). — Gleicht der isomeren Hydrobenzoïnverbindung, krystallisirt aber in dicke kürzeren Nadeln und schmilzt bei 87—88°.

Diacetat $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Isohydrobenzoïn Acetylchlorid (FITTIG, AMMANN); aus dem Monoacetat mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (FORST, ZINCKE). — Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 117—1 Löst man die Blättchen in kaltem Alkohol und lässt die Lösung langsam verdunsten krystallisiren rhombische Prismen, welche das erste Mal bei 117—118°, dann aber 105—106° schmelzen (F., Z.). Beide Formen sind leicht löslich in Alkohol, Ae und $CHCl_3$.

Acetochlorid $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)Cl$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Isohydrob zoïn mit Acetylchlorid (FORST, ZINCKE). — LIMPRICHT und SCHWANERT (*A.* 162, 1 geben diesem Körper die Formel $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)_2$.

Monobenzoat $OH.C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)$. *Bildung.* Ensteht, neben dem Dibenzoat, b Erhitzen von Hydrobenzoïn mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 150—160° (Fo ZINCKE). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Sehr leicht lös in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibenzoat $C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Stilbenbromid und Silberbenzoat; du Erhitzen von Isohydrobenzoïn mit Benzoësäureanhydrid (FORST, ZINCKE). — Kleine Nad Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; in Alkohol wen löslich als das Monobenzoat.

Verbindung $C_{28}H_{23}ClO$. (?) *Bildung.* Entsteht, neben α-Stilbenchlorid, bei Einwirkung von PCl_5 auf Isohydrobenzoïn (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 167). — Har wandelt sich nur sehr langsam in Warzen um. Schmelzp.: 149—150°.

Stilbensulfid $C_{14}H_{12}S$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei Destillation von Benzylsulfid $(C_7H_7)_2S$ (BARBIER, *J.* 1876, 421). — Nadeln. Schmel 168—169°. Verbindet sich mit Pikrinsäure zu unbeständigen rothen Nadeln und Dinitroanthrochinon (von FRITZSCHE) zu hellgelben, rhombischen Lamellen.

2. Acetophenonpinakon $C_{16}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH_3 \\ C_6H_5.C(OH).CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln e Lösung von Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ in verdünntem Weingeist mit Natriumamal (EMMERLING, ENGLER, *B.* 4, 147; 6, 1005; BUCHKA, B. 10, 1714). — Lange Spiefse

Prismen. Schmelzp. 120°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. t bei längerem Kochen, vollständig beim Erhitzen im Rohr auf 280—300°, in henon und Methylphenylcarbinol. $[C_6H_5.C(OH).CH_3]_2 = C_6H_5.CO.CH_3 + CH_3.H_5).OH$ (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 641). Wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure it verd. Schwefelsäure auf 150° in Wasser und das Pinakolin $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$. Mit Acetylchlorid entsteht ein öliger, chlorhaltiger Körper; mit Essigsäureanhydrid 0—200°) der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$.

cohole $C_{20}H_{28}O_2$.

ropylphenonpinakon $\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).C_3H_7 \\ C_6H_5.C(OH).C_3H_7 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Norpylphenylketon (gelöst in wässerigem Alkohol) mit Natriumamalgam (SCHMIDT, RG, *B.* 6, 499). — Spieſsige Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 64°.

Iydrocuminoïn $C_3H_7.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Ben von Cuminaldehyd $C_{10}H_{12}O$ mit Natriumamalgam (in ätherischer Lösung) (CLAUS, , 104) oder mit Zink und alkoholischer Salzsäure (RAAB, *B.* 10, 54). Aus Cuminoïn $CH(OH).CO.C_9H_{11}$ mit Natriumamalgam (BOESLER, *B.* 14, 324). — Kleine Nadeln ässerigem Alkohol). Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ether. Wird von conc. Salpetersäure in Cuminoïn $C_{20}H_{24}O_2$ übergeführt. Mit PCl_5 t das

ılorid $C_{20}H_{24}Cl_2 = C_9H_{11}.CHCl.CHCl.C_9H_{11}$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°.

iacetat $C_{24}H_{30}O_4 = C_{20}H_{24}(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Hydrocuminoïn und Acetyl- (RAAB). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 143—144°.

LXXXIII. Alkohol $C_nH_{2n-18}O_2$.

phenanthrenchinon $C_{14}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C.OH \\ C_6H_4.C.OH \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Einleiten von eine warme, alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ (GRAEBE, *A.* 16). — Lange, farblose Nadeln. Ziemlich löslich in heiſsem Wasser, sehr leicht in l, Aether und Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Ist im trockenen Zustande h beständig, oxydirt sich aber in Lösungen, an der Luft, ziemlich rasch, indem braunschwarzes, krystallinisches Chinhydron und dann Phenanthrenchinon entsteht.

iacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Hydrophenaninon mit Essigsäureanhydrid. — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 202°. Sublimirt . Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heiſsem Benzol. von Chromsäuregemisch nicht angegriffen, liefert aber mit CrO_3 und Essigsäure nthrenchinon. Kalilauge (spec. Gew. 1,3) ist ohne Wirkung, nur eine stärkere Lauge t Verseifung.

LXXXIV. Alkohol $C_nH_{2n-22}O_2$.

ol $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4[CH(C_6H_5).OH]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoho- Lösung von α-Dibenzoylbenzol $C_6H_4.(CO.C_6H_5)_2$ mit Natriumamalgam (WEHNEN, 10). — Atlasglänzende Nadeln (aus heiſsem, wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 171°. ich in Wasser, wenig löslich in Natron, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, . Wird von CrO_3 sehr leicht zu Dibenzoylbenzol oxydirt. Verbindet sich leicht sigsäure, giebt aber mit Acetylchlorid kein Acetat.

cetat $C_{22}H_{20}O_3 = OH.C_{20}H_{16}.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Alkohols essig. — Warzen. Schmelzp.: 94—97° (W.).

iacetat $C_{24}H_{20}O_4 = C_{20}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Alkohols sigsäureanhydrid auf 160°. — Quadratische Täfelchen. Schmelzp.: 143—144°. Leicht in heiſsem Alkohol, weniger in kaltem, in Aether und Eisessig (W.).

ibenzoat $C_{34}H_{26}O_4 = C_{20}H_{16}(C_7H_5O_2)_2$. Warzen. Schmelzp.: 185—186° (W.).

LXXXV. Alkohol $C_nH_{2n-30}O_2$.

pinakon $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln

von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Zink und Schwefelsäure (LINNEMANN, *A.* 1 ZINCKE, THÖRNER, *B.* 10, 1473). — *Darstellung.* Man kocht $^1/_4$ Stunde lang, un tigem Schütteln, ein Gemenge von 1 Thl. Benzophenon, 2 Thln. Zinkstreifen und 10 Thl säure (5 Thle. Eisessig, 1 Thl. H_2O), giefst die Lösung ab, kühlt ab, filtrirt, kocht da wieder $^1/_4$ Stunde lang mit den Zinkstreifen und wiederholt dies noch einige Male, unte neuer Zinkmengen. Alles auskrystallisirte Benzpinakon wird mit Essigsäure (5 Thle. 1 Thl. H_2O) gewaschen, und aus (dem 13—14 fachen Gewicht) kochendem Eisessig um sirt (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 426). — Prismen. Schmelzp.: 168° (Z.). Zerfällt beim zen vollständig in Benzophenon und Diphenylcarbinol. $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CO + CH(OH)$. Löslich in 39 Thln. kochendem Alkohol (von 95%), in 26 Thln. ko Benzol, in 11,5 Thln. kochendem Eisessig (Z.); löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$. V sich (geht in Benzpinakolin über?) beim Umkrystallisiren aus kochendem Alk namentlich aus verdünnter Essigsäure. Verbindet sich nicht mit Säuren: Acet und Benzoylchlorid bewirken nur Spaltung im Wasser und Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$. wirken PCl_5, Eisessig (bei 180—200°), conc. Jodwasserstoffsäure (bei 170—180 Salzsäure (bei 200°), verd. Schwefelsäure (bei 180° bis 200°). Essigsäureanhydrid bei 180—200° Spaltung in Benzhydrol und Benzophenon, und die gleiche Spal folgt beim Kochen mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffs Phosphor auf 170° tritt Reduktion zu Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ ein.

Dithiobenzpinakon $C_{26}H_{22}S_2 = (C_6H_5)_2.C(SH).C(SH).(C_6H_5)_2$ [oder eher: (C S.S.CH$(C_6H_5)_2$?]. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Benzophenonchlorid (C (BEHR, *B.* 5, 970) oder von Benzhydrolchlorid $(C_6H_5)_2CHCl$ (ENGLER, *B.* 11, alkoholisches Kaliumsulfhydrat; bei längerer Einwirkung von alkoholischem ammonium auf Benzophenon (ENGLER). $2(C_6H_5)_2CO + 3H_2S = C_{26}H_{22}S + 2$H Beim Behandeln von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit P_2S_5 (ENGLER). — Fein (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (ENGLER). Wenig löslich in Alkohol, leicht Liefert bei der Destillation eine kleine Menge Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$ (B.). C Kochen mit Alkohol und Kupferpulver sehr leicht in Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ Wird von CrO_3 zu Benzophenon oxydirt. Verbindet sich nicht mit Metalloxy

2. Alkohole $C_{28}H_{26}O_2$.

1. **Phenyltolylpinakon** $\frac{C_6H_5}{CH_3.C_6H_4}>C(OH).C(OH)<\frac{C_6H_5}{C_6H_4.CH_3}$. *Bildung.* handeln einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylketon mit Zink und Sch (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1476). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). S 164—165°. Leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger in Aether, schwer Alkohol, kaum in Ligroïn. Zersetzt sich beim Schmelzen und ebenso beim K alkoholischem Kali in Phenyltolylketon und Phenyltolylcarbinol. Wird von C leicht in Phenyltolylketon übergeführt. Verbindet sich nicht mit Säuren. Ze der Einwirkung von Benzoylchlorid, Acetylchlorid, conc. Salzsäure oder conc. Essig 180—200°) und von verdünnter Schwefelsäure (bei 150—160°) in Wasser und tolylpinakolin $C_{28}H_{24}O$. Bleibt eine alkoholische, mit etwas HCl versetzte, Lö Pinakons bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich α-Phenyltolylpinak

2. **Desoxybenzoïnpinakon** $\begin{matrix}C_6H_5.CH(OH).CH.C_6H_5\\C_6H_5.CH(OH).CH.C_6H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Beha Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$, in alkoholischer Lösung, mit Zink und Salzs mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 60). Beim Behandeln zoïn mit alkoholischer Salzsäure und Zink (ZAGUMENNY, *Ж.* 7, 46; vgl. GOL *A.* 174, 332). — *Darstellung.* In die Lösung von 1 Thl. KOH in 7 Thln. Alk man 2 Thle. Zinkstaub und 1 Thl. Desoxybenzoïn ein und erwärmt gelinde. Die R beendet, sobald die braune Farbe der Lösung in Hellgelb übergegangen ist. Man filtrirt Niederschlag ab und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol um (ZAGUMENNY, *Ж.* 4, Flache Nadeln. Schmelzp.: 213° (Z.). 1 Thl. löst sich in 30 Thln. kochender 150 Thln. kaltem Alkohol (von 90%); 1 Thl. löst sich in 25 Thln. kochendem Zerfällt bei der Destillation zum gröfsten Theile in Desoxybenzoïn und Toluyl $C_{28}H_{26}O_2 = C_{14}H_{12}O + C_{14}H_{13}(OH)$.

3. **Isodesoxybenzoïnpinakon** (?). *Bildung.* Entsteht, neben Aethylbenzoïn un benzoïn, beim Erhitzen von je 4 g Benzoïn mit der Lösung von 1 g Natrium i Weingeist (von 92%) auf 150° (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 98). — Lange, feine Schmelzp.: 61°. In jedem Verhältniss in Aether und starkem Weingeist löslich bei der Destillation mit verd. Schwefelsäure einen flüchtigen **Körper** $C_{28}H_{24}O$, leicht in heifsem Weingeist löst und daraus in bei 108° schmelzenden Kryst scheidet.

LXXXVI. Alkohol $C_nH_{2n-42}O_2$.

nylnaphtylpinakon $C_{34}H_{26}O_2$ (?) $= \frac{C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7}{C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7}$. *Bildung.* Entsteht, neben **nylnaphtylcarbinol**, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische **ung** von α-Phenylnaphtylketon (LEHNE, *B.* 13, 1360). — Nadeln (aus Aether). **melzp.**: 61°.

Alkohole mit 3 Atomen Sauerstoff.

LXXXVII. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_3$.

lenzenylalkohol $C_7H_8O_3 = C_6H_5.C(OH)_3$.

Triäthyläther $C_{13}H_{20}O_3 = C_6H_5.C(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen **Benzotrichlorid** $C_6H_5.CCl_3$ mit Natriumalkoholat auf 100° (LIMPRICHT, *A.* 135, 87). **Flüssig.** Siedep.: 220—225°.

Triacetat $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5.C(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Benzotrichlorid und Silber**at** (LIMPRICHT). — Zerfällt sehr leicht in Essigsäureanhydrid und Essigbenzoësäure**ydrid** (S. 1094).

ltycerin $C_9H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Beim Erhitzen Styronbromid $C_6H_5.C_2H_3Br_2.CH_2(OH)$ mit 30 Thln. Wasser und etwas Silberacetat 150—165° (GRIMAUX, *J.* 1873, 404). — Hellgelbe, gummiartige Masse. Schmeckt **er.** Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast nicht in Aether. Nicht destillirbar.

Alkohol mit 4 Atomen Sauerstoff.

alylpinakon $C_{16}H_{18}O_4 = C_{16}H_{14}(HO)_4$ — s. Säuren $C_8H_8O_2$.

Phenolalkohole mit 2 Atomen Sauerstoff.

Als Phenolalkohole bezeichnen wir diejenigen (mehrwerthigen) alkoholartigen Ver**dungen**, welche Hydroxylgruppen sowohl im Kern, wie in der Seitenkette enthalten. **nolalkohole** mit 2 Atomen Sauerstoff sind also zweiatomige Verbindungen, die sich , **zwei** Molekülen einer einbasischen (organischen) Säure verbinden. Von Mineralsäuren **rden** die Phenolalkohole leicht zersetzt, unter Bildung harziger Anhydride.

Ist der Wasserstoff im Hydroxyl des Kernes durch Alkyle vertreten und in der **tenkette** nur **eine** Hydrozylgruppe vorhanden, wie z. B. im Anisalkohol $CH_3O.H_4.CH_2(OH)$, so nimmt der Körper durchaus den Charakter eines einatomigen, aroma**then** Alkohols an. Der Anisalkohol zeigt in seinem Verhalten die gröfste Aehnlichkeit **t** dem Benzylalkohol. Die Phenolalkohole werden durch Reduktion der Aldehyde $H_{2n-8}O_2 = OH.C_nH_{2n-8}.COH$ mit Natriumamalgam dargestellt.

LXXXVIII. Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$.

Phenolalkohole $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.OH$.

1. **o-Oxybenzylalkohol** (Saligenin). *Bildung.* Bei der Einwirkung von verdünnten **uren** oder von Emulsin auf Salicin. (PIRIA, *A.* 56, 37). $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 \cdot C_6H_{12}O_6$ (Glukose). Beim Behandeln von Salicylaldehyd mit Natriumamalgam (BEIL**IN**, REINEKE *A.* 128, 179). Beim Erhitzen von (37 Thln.) Phenol mit (3 Thln.) **thylenchlorid**, (4 Thln.) NaOH und (5 Thln.) H_2O auf 100°. (GREENE, *Am.* 2, 19). $H_5(OH) + CH_2Cl_2 + H_2O = C_7H_8O_2 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man übergiefst 50 Thle.

STACKMANN, *B.* 10, 1971). — Nadeln. Schmelzp.: 161°. **Leicht löslich in Alkohol Aether, weniger in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.**

XC. Phenolalkohol $C_nH_{2n-16}O_2$.

o-Oxyhydranthranol $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH(OH)}\rangle C_6H_3(OH)$. *Bildung.* Bei eindigem Kochen von Chinizarin $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(OH)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. = 1,8) und überschüssigem Phosphor (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 609). — Weifse rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Ziemlich leicht löslich in Alk Aether und Eisessig. Die Lösungen haben eine starke, grüngelbe Fluorescenz. Wasserdämpfen etwas flüchtig. Geht beim Kochen mit Essigsäure, Braunstein und Schwefelsäure in o-Oxyanthrachinon über (LIEBERMANN, *B.* 11, 1611). Verbindet nicht mit NH_3, wohl aber mit Aethylamin. Die alkoholische Lösung wird durch I chlorid grün gefärbt. — $K.C_{14}H_{11}O_2$. Krystallisirt nur bei Ueberschuss von Kali in Nadeln. Wird durch Wasser, Alkohol und CO_2 in seine Componenten zerlegt. — $Ba(C_{14}H$ Gelbe Nädelchen (LIEBERMANN). — $Pb.C_{14}H_{10}O_2$. Mikroskopische Nadeln.

Acetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Oxyh thranol mit Chloracetyl und Essigsäureanhydrid auf 150° (L., G.). — Hellgelbe, mikrosko Krystallwarzen. Schmelzp.: 136—138°.

Aethylamid $C_{16}H_{17}NO = C_{14}H_{10}(OH)(NH.C_2H_5)$. *Darstellung.* Beim Erwärm Oxyhydranthranol mit concentrirter Aethylaminlösung (LIEBERMANN, GIESEL). — Citronen seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 162°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Entwickelt beim Kochen mit Alkalien Aethylan Schwache Base.

XCI. Phenolalkohol $C_nH_{2n-18}O_2$.

Oxyanthranol $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{CH}\rangle C_6H_3(OH)$. *Bildung.* Beim Erwärme m-Oxyanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak, im Wasserbade (LIEBERMANN, S *B.* 14, 1264). — Kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt bei 204—206° theilweiser Zersetzung; destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol Aether.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 155° (L., S.).

XCII. Phenolalkohol $C_nH_{2n-26}O_2$.

Monoxyphenylanthranol $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4-C(C(OH))(C_6H_4(OH))>C_6H_4$. *Bildung.* Durch Zusam reiben von 1 Thl. Monoxydiphenylmethancarbonsäure $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$ 3 Thln. Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (PECHMANN, *B.* 13, 1617). — G amorphe Masse. Löst sich in Aether; die Lösung besitzt eine grüne Fluorescenz. dirt sich schon an der Luft zu Monoxyphenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_3 = CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C$ $C_6H_4(OH)$.

Phenolalkohole mit 3 Atomen Sauerstoff.

XCIII. Phenolalkohol $C_nH_{2n-6}O_3$.

Phenolalkohole $C_7H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH_2(OH)$.

1. **Phenolalkohol** ($CH_2.OH:OH:OH = 1:3:4$). **Methyläther** (**Vanillylalk**

$)_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH_2.OH[CH_2.OH : OCH_3 : OH = 1:3:4]$. *Bildung.* Ent-
neben Hydrovanilloïn, bei längerem Behandeln von Vanillin $C_6H_3(OH)(OCH_3).CHO$
atriumamalgam, in Gegenwart von wässrigem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1125; 9,
Das Reaktionsprodukt wird mit H_2SO_4 neutralisirt, das gefällte Hydrovanillin
rt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. — Prismatische Krystalle. Schmelzp.:
05°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Wasser.
durch verdünnte Mineralsäuren verharzt. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter
Geht bei der Oxydation in Vanillin über.

ethylenäther (Piperonylalkohol) $C_8H_8O_3 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH_2(OH)$. *Bil-*
Entsteht, neben 2 isomeren Hydropiperoïnen $C_{16}H_{14}O_6$, beim Behandeln von Pipe-
$CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ mit Natriumamalgam in Gegenwart von siedendem Wasser
5, REMSEN, *A.* 159, 138). Der Piperonylalkohol bleibt in der alkoholischen
gkeit gelöst. Man filtrirt die Hydropiperoïne ab und schüttelt das Filtrat mit
aus. — Lange Krystalle. Schmelzp.: 51°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Zer-
ich bei der Destillation unter Bildung von Piperonal. Schwer löslich in kaltem
r, ziemlich leicht in heißem, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Giebt
cetylchlorid und Benzoylchlorid dickflüssige Ester.

xysaligenin $(CH_2.OH : OH : OH = 1:2:5)$. **Aethyläther** $C_9H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3$
$H_2.OH[CH_2.OH : OH : OC_2H_5 = 1:2:5]$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oxysalicyl-
heraldehyd $C_6H_3(OH)(OC_2H_5).CHO$ mit Natriumamalgam, in der Kälte (HANTZSCH,
[2] 22, 473). — Lange, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 83,5°. Nicht mit Wasser-
en und auch nicht für sich flüchtig. Leicht löslich in Wasser und noch leichter
ohol und Aether. Geht bei längerem Erwärmen, durch verdünnte Säuren schon
Kälte, in einen braunen, amorphen Körper über. Schmeckt intensiv bitter.

XCIV. Phenolalkohol $C_nH_{2n-8}O_3$.

ol $C_9H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3.C_3H_4(OH)$.
ethyläther (Coniferylalkohol) $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_4(OH).[C_3H_4.$
$OH : OCH_3 = 1:3:4]$. *Bildung.* Coniferin $C_{16}H_{22}O_8$ zerfällt bei der Einwirkung
mulsin in Glukose und Coniferylalkohol (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 611). —
llung. 50 Thle. Coniferin, in 500 Thln. H_2O gelöst, bleiben mit 0,2—0,3 g trocknen
ns 6—8 Tage bei 25—36° stehen. Der gebildete Coniferylalkohol wird durch Aether aus-
telt. — Prismen. Schmelzp.: 73—74°. Leicht löslich in Aether, etwas weniger in
l, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem, löslich in Alkalien. Wird
verdünnte Säuren sofort in ein amorphes, isomeres Produkt übergeführt, das
urch seine geringe Löslichkeit in Aether und Alkohol vom krystallisirten Coniferyl-
l unterscheidet. Es erweicht bei 150—160°. — Coniferylalkohol liefert bei der Oxy-
mit Chromsäuregemisch Vanillin, Acetaldehyd und Essigsäure und beim Schmelzen
ali Protokatechusäure. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf
60° entstehen CH_3J, C_2H_5J und ein jodhaltiges Harz (vrgl. TIEMANN, *B.* 11, 672).
rylalkohol wird von Natriumamalgam zu Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ reducirt. Chlorbenzoyl
ssigsäureanhydrid wirken nicht ein. Coniferylalkohol bildet mit den Alkalien krystalli-
erbindungen; aus einer alkoholischen Lösung wird durch Bleizucker und NH_3 das
niaksalz in amorphen Flocken gefällt (TIEMANN, *B.* 8, 1132).

XCV. Phenolalkohol $C_nH_{2n-14}O_3$.

benzhydrol $C_{13}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln
lkalischen Lösung von Salicylphenol $OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OH$ mit Natriumamalgam
AEL, *B.* 14, 657). Die Lösung wird mit CO_2 gefällt. — Amorph. Schmilzt unter
ung bei 160—165°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

XCVI. Phenolalkohol $C_nH_{2n-18}O_3$.

yalizarin $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{CH}\rangle C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer

alkalischen Lösung von Alizarin mit Zinkstaub (RÖMER, *B.* 14, 1260). — *Darstellu* Man kocht 10 Minuten lang ein Gemenge von 50 g (11-procentiger) Alizarinpaste, 800 g (2 procentigem) Ammoniak und 50 g Zinkstaub und filtrirt die grüngelbe Lösung in verd. Salzs (500 g rohe Säure, 1500 g H_2O). Der Niederschlag wird in verdünntem, kaltem Alkohol gel und durch Wasser gefällt. — Blättchen oder lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 208°. Ni sublimirbar. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eises schwerer in Benzol. Wandelt sich, beim Kochen der Lösungen oder bei längerem Ste der Lösungen an der Luft, in Alizarin zurück. Die Lösungen fluoresciren nicht. l Lösung in Vitriolöl ist goldgelb und zeigt nach kurzer Zeit einen scharfen und char teristischen Absorptionsstreifen bei D, der nach langem Stehen verschwindet. Löst s leicht in Alkalien mit grüngelber Farbe; unlöslich in conc. Sodalösung. Die Lösung in Alkalien und Baryt halten sehr bald Alizarin.

Triacetat $C_{20}H_{16}O_8 = C_{14}H_7(C_2H_3O_2)_3$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkoh Schmelzp.: 188°. Die Lösungen in Aether und Essigsäure fluoresciren blau.

XCVII. Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Phenolalkohol $C_{19}H_{16}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$. Existirt nicht im freien Zusta Nur das Anhydrid $C_{19}H_{14}O_2$ dieses Körpers ist bekannt. Es entsteht beim Erwär von 1 Mol. Benzotrichlorid mit 2 Mol. Phenol. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_6O = C_{19}H_{14}O_2 + 3$l (DOEBNER, *B.* 12, 1463). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, dann in erwär Alkalidisulfitlösung gelöst und aus der Lösung durch Erwärmen mit HCl gefällt.

Anhydrid (Benzaurin) $(OH.C_6H_4)C(C_6H_5)\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle$. Metallglänzende, rothe K sten. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelber Fa schwerer in Benzol. Löslich in Alkalien mit violettrother Farbe. Schmilzt wenig o halb 100°. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, Dioxytriphenylmethan $(OH.C_6H_4)_2.CH(C_6H_5)$ über. Zerfällt beim Schmelzen mit in Dioxybenzophenon, Phenol, p-Oxybenzoësäure und Benzol. I. $C_{19}H_{14}O_2 + H_2O = (C OH)_2.CO + C_6H_6$ und II. $C_{19}H_{14}O_2 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + C_6H_5(OH) + C_6H_6$.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{19}H_{14}O_2.(C_2H_3O)_2O$. *Darstellung.* B Erwärmen von Benzaurin mit Essigsäureanhydrid. — Grofse, rhomboëdrische Krystalle verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 119°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aet Eisessig, Benzol. Wird von wässrigen Alkalien langsam verseift, rascher durch alk lisches Kali, sofort durch Vitriolöl (DÖBNER).

2. Phenolphtalol $C_{20}H_{18}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Koc einer essigsauren Lösung von Phenolphtalin $(OH.C_6H_4)_2.CH(C_6H_4.CO_2H)$ mit Natri amalgam, so dass die Lösung stets sauer bleibt (BAEYER, *A.* 202, 87). — Ziemlich gr Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in heifsem W ser, leicht in Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Destillirt kleinen Mengen unzersetzt. Färbt sich, mit Vitriolöl in Berührung, roth. Wird einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz zu Phenolphtaleïn $(OH.C_6H$ $C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ oxydirt. Kali wirkt erst bei sehr hoher Temperatur ein. Starke Säu wirken condensirend.

Triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{20}H_{15}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Phe phtalol mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Glasige Masse. Schmelzp.: 40°. Destillirt u zersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

XCVIII. Phenolalkohol $C_nH_{2n-20}O_3$.

Phenolphtalidin (Dioxyphenylanthranol) $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_4\langle{C(C_6H_4.OH) \atop C(OH)}\rangle C_6H_3.O$

Bildung. Durch Auflösen von 1 Thl. Phenolphtalin in 2 Thln. Vitriolöl und Fäl der Lösung mit Wasser (BAEYER, *A.* 202, 91). $(CO_2H.C_6H_4).CH(C_6H_4.OH)_2 = C_{20}H_1 + H_2O$. — Schmierige Masse. Löslich in Aether mit gelber Farbe und stark grü Fluorescenz. Löslich in Alkalien; die Lösung oxydirt sich an der Luft und l dann Phenolphtalideïn $C_{20}H_{14}O_4$. Wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 170°

...olphtalin um. Liefert bei längerer Berührung mit Vitriolöl eine Sulfonsäure. ... Schmelzen mit Kali entsteht Dioxybenzophenon. Beim Kochen mit Zinkstaub und ...onlauge oder beim Behandeln (in alkoholischer Lösung) mit Zn und HCl entsteht ...loses, schmieriges Hydrophenolphtalidin $C_6H_4\langle{CH(C_6H_4.OH) \atop CH(OH)}\rangle C_6H_3(OH)(?)$, das ... $KMnO_4$ zu Phenolphtalideïn oxydirt wird und mit Brom Tetrabromphenolphtalidin liefert. Trägt man in die kochende, eisessigsaure Lösung von Phenolphtalidin Natriumamalgam ein, so wird Phenolphtalol $(C_6H_4OH)_2.CH.C_6H_4.CH_2OH$ gebildet.

Tetrabromphenolphtalidin $C_{20}H_{10}Br_4O_3$. *Darstellung.* Durch Fällen der Lösung ... 1 Thl. Tetrabromphtalin $C_{20}H_{12}Br_4O_4$ in 12 Thln. Vitriolöl mit Wasser (BAEYER). — Gelbe ...deln (aus Alkohol), die am Lichte sehr schnell grün werden. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig, leichter in Aceton; die Lösungen haben eine ...rke grüne Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe; das Kaliumsalz bildet ...ne Krystalle. Wird von Oxydationsmitteln, und auch beim Erwärmen mit Vitriolöl, ... Tetrabromphtalideïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ übergeführt.

Diacetyltetrabromphenolphtalidin $C_{20}H_8(C_2H_3O)_2Br_4O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen ... Tetrabromphenolphtalidin mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Lange, gelbe, haarförmig ...schlungene Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 256°. Schwer löslich in Alkohol, Aether ...d Eisessig; leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol mit grüner Fluorescenz.

Phenolalkohole mit 4 Atomen Sauerstoff.

XCIX. Phenolalkohol $C_nH_{2n-14}O_4$.

...ydro-p-Oxybenzoïn $C_{14}H_{14}O_4 = OH.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Durch ...eduktion von p-Oxybenzaldehyd (s. d.)

Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.OCH_3$ — siehe Hydr... ...d Isohydranisoïn.

C. Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Triphenolcarbinol $C_{19}H_{16}O_4 = (OH.C_6H_4)_3.C.OH$. Nicht im freien Zustande bekannt, ... es sofort in Wasser und das Anhydrid $C_{19}H_{14}O_3$ zerfällt.

Anhydrid (Aurin) $C_{19}H_{14}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle$. *Bildung.* Beim Erhitzen ...es Gemenges von Phenol und Oxalsäure mit Schwefelsäure (KOLBE, SCHMITT, *A.* 119, ...). $3C_6H_6O + C_2H_2O_4 = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) $+ 2H_2O$ (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 79). Weil bei der Darstellung von Aurin ein Gasgemenge entweicht, ...s stets aus gleichen Volumen CO und CO_2 besteht, so hält ZULKOWSKY (*A.* 202, 184) ...olgende Gleichung für wahrscheinlicher: $9C_6H_6O + 2C_2H_2O_4 = 2C_{19}H_{14}O_3 + 7H_2O + C_{..}H_{14}O_4$ (Corallinphtalin). — Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Ameisensäure mit $ZnCl_2$ (?) (NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] 23, 549). Entsteht, selbst bei 250°, nicht durch Vereinigung freier Kohlensäure mit Phenol, sondern nur durch nascirende (CLERMONT, FROMMEL, *Bl.* 31, 340). Entsteht nicht bei der Einwirkung von Ameisensäure ...der Blutlaugensalz) und Schwefelsäure auf Phenol (GUKASSIANZ, *B.* 11, 1179, vrgl. FRESENIUS, *J. pr.* [2] 5, 193). Beim Behandeln von p-Rosanilin $(NH_2.C_6H_4)_3.C(OH)$ mit salpetriger Säure (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 268). Durch Behandeln von Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$ mit PCl_5 und Erhitzen des gebildeten Chlorides mit Phenol und etwas Schwefelsäure auf 140° (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1350). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 1 Thl. Phenol, ½ Thl. Vitriolöl (von 66° B.) und 0,6—0,7 Thln. entwässerter Oxalsäure so lange (24 Stunden) auf 120—130°, bis der Kolbeninhalt in eine beim Erkalten ...he Masse übergeht, und die Gasentwickelung schwächer wird. Dann wird die Masse in Wasser ...gossen und der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht. (Im wässrigen Filtrat bleibt ...el Phenolsulfonsäure gelöst, die, mit Oxalsäure erhitzt, neue Mengen Aurin liefert.) Den Niederschlag löst man in Natron, übersättigt die Lösung mit SO_2 und setzt dann Wasser hinzu, so ...nge noch ein Niederschlag (Gemenge von Corallinphtalin und einem Harz) entsteht. Nach ...—5 tägigem Stehen gießt man die Lösung vom Niederschlage ab, erhitzt dieselbe auf 70—80° ...d fügt conc. Salzsäure hinzu. Es werden hierdurch Sulfite gefällt, die man abfiltrirt, mit

Wasser wäscht und dann auf 120—130° erhitzt. Man löst dann 1 Thl. dieser getrockneten S $6^1/_2$ Thln. kochendem Alkohol (von 60%) und lässt die filtrirte Lösung krystallisi scheidet sich zunächst Methylaurin $C_{20}H_{16}O_3$, neben oxydirtem Aurin $C_{19}H_{16}O_4$, ab. Is trat von diesen Krystallen leitet man SO_2 und erhält dadurch einen Niederschlag von A etwas oxydirtem Aurin. Das Filtrat hiervon verdunstet man, löst den Rückstand in und fällt aus der Lösung durch SO_2 Leukorosolsäuren. Man filtrirt, zerlegt das Fil HCl und erhitzt den gefällten Niederschlag auf 120—130°. Er wird dann in absolutem gelöst und die Lösung mit Ammoniakgas gesättigt. Nach einigen Tagen scheiden sich st Nadeln von Methylaurinammoniak ab (ZULKOWSKY, *A.* 194, 119; 202, 184). — Man löst k Aurin in Alkohol, leitet NH_3 ein und kocht den gebildeten Niederschlag mit HCl od säure. — Oder: man wäscht das käufliche Aurin mit kaltem Alkohol und krystallisirt gelöste wiederholt aus Alkohol um (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 77). — Dunl rhombische Krystalle (aus Alkohol-Eisessig); undeutliche, mattrothe Nadeln mit Metallglanz (aus Alkohol) (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 281). Schmilzt n 220°. Löst sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe. Verbindet sich mit Am Säuren und mit Alkalisulfiten. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Leukau phenolmethan) $C_{19}H_{16}O_3$ übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit wässrigem Am auf 120° p-Rosanilin und mit alkoholischem Ammoniak bei 150° p-Leukanilin. birt, in alkalischer Lösung, rasch Sauerstoff (ZULKOWSKY, *M.* 1, 783; DALE, LEMMER, *B.* 10, 1016 u. 1123; E. u. O. FISCHER, *B.* 11, 473). Beim Erhitzen m wird Triphenyl-p-Rosanilin gebildet. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 2 in Phenol und Dioxybenzophenon. $C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = C_6H_5.OH + CO(C_6H_4.OH)$ GRAEBE, *B.* 11, 1348).

Verbindungen des Aurins: DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 80. — $(NH_3)_2$. — *Darstellung.* Durch Einleiten von NH_3 in eine conc. alkoholische Aurinlösung. - rothe Nadeln mit stahlblauem Glanz. Verliert an der Luft rasch das Ammoniak. — HCl. Leitet man in eine heiſs gesättigte, alkoholische Aurinlösung Salzsäuregas, so scheiden si glänzende, rothe Krystalle $2(HCl.C_{19}H_{14}O_3).3C_2H_6O$ aus, die bei 100° mattroth w allen Alkohol verlieren. Ebenso scheiden sich, beim Einleiten von HCl in eine heiſse, Aurinlösung, glänzende, hellrothe Nadeln $(HCl.C_{19}H_{14}O_3).C_2H_4O_2$ ab, die bei 110° l säure verlieren. Es hinterbleibt salzsaures Aurin, das an Wasser langsam alle Salzsäur — $H_2SO_3.(C_{19}H_{14}O_3)_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Einleiten von SO_2 in eine l sättigte Lösung von Aurin (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 284; ZULKOWSKY, *A.* 202, Mennigrothe Würfel und Kubooktaëder mit grünem Metallglanze. Verliert bei 100° al und SO_2. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; löst sich in kochendem Alkohol un von SO_2. — $(NH_4.H)SO_3.C_{19}H_{14}O_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer heiſsen, alk Aurinlösung mit $(NH_4.H)SO_3$ bis zur Entfärbung (D., SCH., *A.* 166, 285). — Gleich liumverbindung. — $NaHSO_3.C_{19}H_{14}O_3$. — $KHSO_3.C_{19}H_{14}O_3$. Farblose, mikroskopisch In Wasser leichter löslich als in Alkohol. Wird durch Säuren und Alkalien leicht z $H_2SO_4.C_{19}H_{14}O_3$. — $H_2SO_4.(C_{19}H_{14}O_3)_2$.

Aurin und Essigsäureanhydrid $(C_2H_3O)_2O.C_{19}H_{14}O_3$. *Darstellung.* I wärmen beider Componenten zusammen auf 100° (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1122). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 84). Zer nicht beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäure, sofort aber bei der Einwirkung kalien oder Mineralsäuren.

Triacetylaurin (?). *Bildung.* Durch Erhitzen von Aurin mit Essigsäure auf 150° (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1117). — Lange Säulen. Schmelzp.: 138—139° löslich in kaltem Alkohol, ziemlich reichlich in heiſsem und in Aether.

Triacetylhydrocyanaurin. *Darstellung.* Wie bei der homologen Rosolsä dung (CARO, GRAEBE). — Säulen. Schmelzp.: 193—194°. Sehr schwer löslich i Alkohol, ziemlich schwer in heiſsem.

Tetrabromaurin $C_{19}H_{10}Br_4O_3$. *Bildung.* Zu einem Gemisch von Eis überschüssigem Brom gieſst man eine heiſs gesättigte Lösung von Aurin in Eisessi SCHORLEMMER, *A.* 196, 81). — Bräunlichgrüne, bronzeglänzende Kryställchen in Alkalien mit violetter Farbe.

Nebenprodukte der Darstellung von Aurin. **Methylaurin** $C_{20}H_{16}O$ *Bildung.* Siehe Darstellung von Aurin (ZULKOWSKY, *A.* 194, 131). Wird du krystallisiren aus Weingeist von 60% gereinigt. — Ziegelrothe Krystalle mi Metallglanz. Löst sich in Alkohol mit gelbrother Farbe, die auf Zusatz von carminroth wird. Verliert das Krystallwasser bei 100°; schmilzt nicht bei 20 heiſs gesättigte Lösung in Alkohol (von 60%) scheidet, auf Zusatz von (10 Vo conc. Salzsäure, hellrothe Krystalle $C_{23}H_{25}ClO_4$, mit himmelblauem Flächenschi Die Krystalle geben an heiſses Wasser Salzsäure ab. Bei der Einwirkung vo

lkalische Methylaurinlösung wurden einmal blutrothe Pyramiden $C_{19}H_{14}O_3$ er- **thylaurin** liefert mit SO_2 amorphe, sehr unbeständige Verbindungen. Beim Kochen **äureanhydrid** scheint Methylaurindiacetat $C_{20}H_{14}(C_2H_3O)_2O_3$ zu entstehen. — **in** geht beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub in Methylleukaurin über, welches in langen, farblosen, rhombischen Nadeln krystallisirt. Beim it Essigsäureanhydrid liefert es einen aus Alkohol in grofsen Spiefsen krystalli- Körper $C_{22}H_{20}O_8$ (?) (ZULKOWSKY, *A.* 202, 210).

irtes Aurin $C_{19}H_{16}O_6 = C_{19}H_{14}O_5 + H_2O$ (?). *Bildung.* Entsteht bei der von Aurin durch alkalische Chamäleonlösung und auch beim Kochen von : mit Alkohol (von 60%) (ZULKOWSKY, *A.* 294, 136; 202, 192). — Blauviolette Löslich in Alkohol mit tief braungelber Farbe. Sehr leicht löslich in kochendem (von 50%). Zerfällt beim Uebergiefsen mit heifsem Wasser unter Abscheidung (ZULKOWSKY, *M.* 1, 779). Zersetzt sich bei längerem Kochen unter Bildung urin $C_{19}H_{16}O_3$. Wird von schwefliger Säure zu Aurin reducirt und von Zink- Essigsäure zu Leukaurin $C_{19}H_{16}O_3$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ie Verbindung von Aurin mit Essigsäureanhydrid. Kocht man aber das oxy- n mit Eisessig, so entstehen mennigrothe Prismen eines Diacetates $C_{19}H_{14}O_5$. die beim Stehen über Kalk 1 Mol. Essigsäure verlieren und in das rosenrothe tat $C_{19}H_{14}O_5.C_2H_4O_2$ übergehen.

olcorallin $C_{20}H_{16}O_4$. *Bildung.* Bildet, neben einem anderen amorphen ıs Hauptprodukt der Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol KY, *B.* 11, 1427; vrgl. *A.* 194, 140). — Geht bei der Oxydation in amorphes phtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ über, das sich ganz wie das isomere Phenolphtaleïn verhält. mit Brom ziegelrothes amorphes Tetrabromcorallinphtaleïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ Salpetersäure Tetranitrocorallinphtaleïn $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_4$. — Beim Kochen linphtalin mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Diacetylderivat, sondern ein amorpher Körper $C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_3$.

ıolkresolcarbinol $C_{20}H_{18}O_4 = (CH_3.C_6H_3.OH).CH(C_6H_4.OH)_2.OH$. Nicht im tande bekannt; es existirt nur das Anhydrid $C_{20}H_{16}O_3$.

ydrid (Rosolsäure) $C_{20}H_{16}O_3 = \begin{matrix} OH.C_6H_4 \\ OH.C_6H_3.(CH_3) \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* andeln von Rosanilin mit salpetriger Säure (CARO, WANKLYN, *J. pr.* 100, 49). $_3.NH_2).C(OH)(C_6H_4.NH_2)_2 + 2H_2O = C_{20}H_{16}O_3 + 3NH_3$. Beim Erhitzen eines von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Vitriolöl auf 120° (?) (ZUL- *B.* 10, 1201). — *Darstellung.* Man löst 500 g Rosanilin oder eine entsprechende anilinsalz in 1500 ccm conc. Salzsäure und 1500 ccm Wasser, verdünnt die filtrirte t 150 l Wasser und giebt so lange eine verdünnte Lösung von $NaNO_2$ oder KNO_2 hinzu, sanilin nahezu verschwunden ist. Dann erhitzt man zum Kochen und filtrirt. Den ıg löst man in Natron, übersättigt die Lösung mit SO_2 und fällt sie, nach dem Fil- ch HCl. Die ausgeschiedene Rosolsäure wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt AEBE, *A.* 179, 192). — Rubinrothe Krystalle oder metallgrün glänzende Blätt- ımilzt nicht bei 270°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Phenol. Unlöslich und CS_2, kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether und Essigsäure, : in heifsem Alkohol. Löslich in Alkalien mit rother Farbe. Wird von Oxy- teln (CrO_3, $FeCl_3$, $KMnO_4$) leicht angegriffen und liefert einen mennigrothen $_0H_{14}O_5$ (?). der sich in Alkalien mit rother Farbe löst. Reduktionsmittel (Na- gam, Zinkstaub und Natronlauge) bewirken Reduktion zu Leukorosolsäure).$CH(C_6H_4.OH)_2$. Löst sich in Alkalidisulfiten zu farblosen Lösungen auf und ıs durch Säuren gefällt. SO_2 wirkt bei 200° nicht ein. Zerfällt beim Erhitzen r auf 220–250° in Phenol und Dioxyphenyltolylketon $(C_6H_4.OH).CO[C_6H_3(OH)$. AEBE, CARO). Bildet mit Säuren schön krystallirte Salze (DALE, SCHORLEMMER,). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—200° tritt Zersetzung unter on Triacetylleukorosolsäure u. a. Körper ein.

indungen der Rosolsäure: GRAEBE, CARO. — Das Ammoniaksalz bildet Nadeln, die sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen.

ocyanrosolsäure $C_{21}H_{17}NO_3$. *Darstellung.* Man erwärmt die wässrige Lösung auren Alkalis mit KCN, fällt die entfärbte Lösung mit HCl und krystallisirt den g aus verdünntem Alkohol um. — Scheidet sich aus den Lösungen in Oeltropfen ur langsam krystallinisch erstarren. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht l, Aether, Benzol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Löst sich farblos in Al- öst sich in Vitriolöl, bei gelindem Erwärmen, mit blauvioletter Farbe.

etylhydrocyanrosolsäure $C_{27}H_{23}NO_6 = C_{21}H_{14}(C_2H_3O)_3NO_3$. *Darstellung.*

dafs bei Anwendung von Natriumvalerianat dieses sich mit dem Essigsäureanhydri nächst umsetzt in Natriumacetat und Valeriansäureanhydrid.] Beim Behandeln α-Bromstyrol C_8H_7Br mit Natrium und Kohlensäure. $C_8H_7Br + 2Na + CO_2 = C_8H_7.C$ $+ NaBr$ (SWARTS, *A*, 137, 230). — *Darstellung.* Aus Storax. Man filtrirt rohen S im Dampfbade, durch ein Tuch und lässt je 600 gr des filtrirten Storax mit 67 gr NaOH $1^1/_2$ l Wasser 2 Tage lang stehen. Dann giefst man die wässrige Schicht ab und sättigt sie mi wodurch Storesin gefällt wird. Aus dem Filtrat davon schlägt man durch Salzsäure die Zi säure nieder (MILLER, *A.* 188, 196). — Durch die kalte Natronlauge wird nur die freie Zi säure des Storax ausgezogen. Den vom Natron nicht gelösten Rückstand verseift man anhaltendes Kochen mit Natronlauge, so lange noch ölige Tropfen (von Styron) u. s. w. gehen. (Auf 3 Pfund Storax sind 2 l Natronlauge von 24° B. genügend.) Man giefst die N lösung ab und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Die vereinigten, wä Flüssigkeiten werden dann mit Salzsäure gefällt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 123). - Befreiung der gefällten Zimmtsäure vom beigemengten Harze krystallisirt man sie aus k dem Ligroïn (Siedep.: 105—130°) um (RUDNEW, *A.* 173, 10). — Monokline Säulen Alkohol) (SCHABUS, *J.* 1850, 392). Spec. Gew. = 1,195 (SCHABUS), = 1,245 (E. *A.* 60, 269); = 1,2475 bei 4° (SCHRÖDER *B.* 12, 1612). Schmelzp.: 133° (KRAU 133, 93; 147, 112). Siedep.: 300—304° (E. KOPP). Destillirt bei raschem Er gröfstentheils unzersetzt. Bei längerem Erhitzen für sich zerfällt die Zimmtsäu CO_2 und Styrol (HOWARD, *J.* 1860, 303). Sie verflüchtigt sich mit den Wasserdä Löslich in 3500 Thln. Wasser von 17° (KRAUT), löslich in in 4,3 Thln. absolutem A bei 20° (MITSCHERLICH). Sehr leicht löslich in Aether. — Zerfällt beim Glühe Kalk oder Baryt in CO_2, Styrol und Benzol (HOWARD) und beim Schmelzen mit in Essigsäure und Benzoësäure (CHIOZZA *A.* 86, 264; KRAUT, *A.* 147, 113). Schmelzen mit Natron werden hauptsächlich CO_2 und Benzol gebildet (BARTH, SCHR *B.* 12, 1257). Durch Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Chromsäuregemi SIMON; Bleisuperoxyd — STENHOUSE, *A.* 55, 1) wird Zimmtsäure zunächst in mandelöl (Unterschied der Zimmtsäure von der Benzoësäure) und dann in Benz übergeführt. Daher geht auch in den Organismus eingeführte Zimmtsäure, in den als Hippursäure über (ERDMANN, MARCHAND, *A.* 44, 344). Beim Behande Natriumamalgam und Wasser entsteht aus Zimmtsäure Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O$ rauchender Brom- oder Jodwasserstoffsäure verbindet sich Zimmtsäure, in der Kä Brom-, resp. Jodhydrozimmtsäure. Auch unterchlorige Säure wird von Zimmtsäure aufgenommen und dabei Phenylchlormilchsäure $C_9H_9ClO_3$ erzeugt. Bei längerem I von Zimmtsäure mit Kaliumsulfitlösung entsteht Phenylpropionsulfosäure $C_9H_{10}S$ S. 1180). Die neutralen, löslichen zimmtsauren Salze fällen Manganlösungen s [Unterschied der Zimmtsäure von der Atropasäure (KRAUT)].

Zimmtsaure Salze: E. KOPP, *J.* 1861, 418. — $NH_4.C_9H_7O_2$. — Na.Ā. Elektro Salzes: BRESTER, *J.* 1866, 87. — $Na.C_9H_7O_2.C_9H_8O_2$ (PERKIN, *J.* 1877, 789). — I $MgĀ_2 + 3H_2O$. — $Ca.Ā_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 608 Thln. Wasser von 17,5° 601,2 Thln. Wasser von 13° (KRAUT). — $Sr.Ā_2 + 4H_2O$. — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$. Blätter. - $+ 2H_2O$. — $Cd.Ā_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Pb.Ā_2$. Schwer lösliches Pul $Mn.Ā_2 + 4H_2O$. — $Cu.Ā_2 + xCu(OH)_2$. — Ag.Ā. Kaum löslicher Niederschlag. Spe = 2,073 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3.C_9H_7O_2$. Schmelzp.: 33,4°; Siedep.: 263° (i. D SCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 11, 1220).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_2H_5.C_9H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 271° (ANSCHÜTZ NICUTT). Spec. Gew. = 1,0656 bei 0° = 1,0498 bei 20,2° (KOPP, *A.* 95, 320). I in kleiner Menge im Storax vor (MILLER, *A.* 188, 203).

Diäthylamidoäthylester $C_{15}H_{21}NO_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2O.CO.C_8H_7$. *Bi* Beim Erwärmen von Diäthyläthoxylamin $(C_2H_5)_2.NC_2H_4(OH)$ mit Zimmtsäure u dünnter Salzsäure (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Pikrat $C_{15}H_{21}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. (aus heifsem Wasser).

Normalpropylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_3H_7.C_9H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 283—284 SCHÜTZ, KINNICUTT).

Benzylester $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5.CH_2).C_9H_7O_2$. *Vorkommen.* Im Perubalsam FONTAINE, *Z.* 1869, 156; KRAUT, *B.* 2, 180). — *Bildung.* Beim Kochen von Benzyl mit zimmtsaurem Natrium und Alkohol (GRIMAUX, *Z.* 1869, 157). — Prismen. Sch 39° (G.). Lässt sich nur im Vacuum unzersetzt destilliren.

Phenylpropylester $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2).C_9H_7O_2$. *Vorkomme* Storax (MILLER, *A.* 189, 353). — *Bildung.* Bei der Reduktion einer alkoholischen von Styracindibromid $C_9H_7O_2.C_9H_9Br_2$ mit Zink und Schwefelsäure (MILLER). — I Nicht unzersetzt flüchtig. Trägt man Brom in eine ätherische Lösung von zimmt *Phenylpropylester* ein, so entsteht Styracinbromid.

lester (Zimmtsaurer Zimmtester, Styracin) $C_{18}H_{16}O_2 = (C_6H_5.C_3H_4)$. *Vorkommen.* Im Storax. — *Darstellung.* Durch Filtriren, in der Wärme, ge-
›rax wird kalt in Ligroïn (Siedep.: unter 100°) gelöst und Lösung auf die Hälfte
Man giefst vom öligen Bodensatz ab und lässt die Lösung im Kolben einige Zeit
)der: man wäscht filtrirten Storax so lange mit verdünnter Natronlauge, als letztere
stark färbt. Dann wäscht man mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rück-
Alkohol um (MILLER, *A.* 188, 200). — Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 44°
), 1; MILLER). Spec. Gew. = 1,085 bei 16,5° (im flüssigen, unreinen Zustande,
, *A.* 97, 91); = 1,1565 (im festen Zustande) (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Löslich
kochendem und in 20—22 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,825); in 3 Thln.
ther (SIMON, *A.* 31, 273).

:hlorstyracin $C_{18}H_{12}Cl_4O_2 = C_9H_6ClO_2.C_9H_6Cl_3$. *Bildung.* Bei der Ein-
ɪn Chlor auf Styracin (TÖL, *A.* 70, 6). — Gelbe, zähe, klebrige Masse, löslich
Alkohol und Aether. Liefert bei der Behandlung mit alkoholischem Kali
:säure.

:indibromid $C_{18}H_{16}Br_2O_2 = (C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2).C_9H_7O_2$. *Bildung.* Beim
von Brom in eine ätherische Styracinlösung, oder in eine solche von zimmt-
enylpropylester $C_9H_7O_2.C_9H_9$ (MILLER, *A.* 189, 344). — Monokline Blättchen
ɪol). Schmelzp.: 151°. Sehr schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol.
.m Behandeln mit alkoholischem Kali in Zimmtsäure und Bromkalium. Wird
ɪnd Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, zu Zimmtsäurephenylpropylester

:intetrabromid $C_{18}H_{16}Br_4O_2 = C_9H_9Br_2.C_9H_7Br_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem
ı Styracindibromid mit Brom (MILLER). — Zähes Harz. Leicht löslich in
ether u. s. w., schwer in Ligroïn. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam
mmtsäurephenylpropylester $C_9H_9O_2.C_9H_{11}$ über.

tsäurechlorid (Cinnamylchlorid) $C_9H_7O.Cl$. Flüssig. Erstarrt in der
:allinisch. Nicht unzersetzt flüchtig (ROSTOSKI, *A.* 178, 214). Schmelzp.: 35°
edep.: 170—171° bei 58 mm (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 2124).

d $C_9H_7O.CN$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und AgCN bei 100° (CLAISEN,
). — Prismen (aus $CHCl_3$ oder Aether). Schmelzp.: 114—115°. Ziemlich leicht
warmem Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2, wenig löslich in Ligroïn. Wird von
: sehr langsam, von warmer Kalilauge rasch in HCy und Zimmtsäure zerlegt.

tsäureanhydrid $C_{18}H_{14}O_3 = (C_9H_7O)_2O$. *Bildung.* Aus Cinnamylchlorid
freiem Kaliumoxalat (GERHARDT, *A.* 87, 76). — Krystallpulver. Schmelzp.:
ɔslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

:essiganhydrid $C_{11}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_9H_7O$. Sehr unbeständig (GERHARDT).

:benzoëanhydrid $C_{16}H_{12}O_3 = C_7H_5O_2.C_9H_7O$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid
saurem Natrium (GERHARDT). — Oelig. Spec. Gew. = 1,184 bei 23°.

:säureamid $C_9H_7O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (ROSSUM,
2). — Blätterige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 141,5°. Wenig löslich in
sser, reichlich in heifsem Alkohol, schwieriger in Aether. — $(C_9H_7O.NH)_2Hg$.
ɪnig löslich.

:säureanilid $C_{15}H_{13}NO = C_9H_7O.NH(C_6H_5)$. Feine Nadeln. Leicht löslich
Alkohol (CAHOURS, *A.* 70, 43).

:nitranisidin $C_{16}H_{14}N_2O_4 = C_9H_7O.NH.[C_6H_3(NO_2).OCH_3]$. *Bildung.* Aus
ılorid und Nitranisidin (o-Amido-p-Nitrophenolmethyläther) (CAHOURS, *A.* 74,
eine gelbliche Nadeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

:hydroxamsäure $C_9H_9NO_2 = N(C_9H_7O)(HO)H$. *Bildung.* Bei der Einwir-
immtsäurechlorid auf Hydroxylamin entstehen Zimmt- und Dizimmthydroxam-
ıer nimmt nur die Erstere auf. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der
mit heifsem Wasser übergossen, (wobei die meiste beigemengte Zimmtsäure
t) und die wässerige Lösung mit $BaCO_3$ neutralisirt. Das zimmthydroxam-
ım zerlegt man durch die äquivalente Menge Schwefelsäure (ROSTOSKI, *A.* 178,
:ystalle. Schmelzp.: 110°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem,
lkohol und Aether, nicht in Benzin. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive
:bung. — $Na.C_9H_8NO_2.C_9H_9NO_2$. Gelbe Blättchen. — $K.C_9H_8NO_2.C_9H_9NO_2$. Gelbe
- Beide Alkalisalze zerlegen sich leicht unter Bildung unlöslicher Produkte. —
$)_2$. Gelbe Krystalle. Zerfällt beim Glühen in NH_3 und eine Base C_8H_7N (?). —
$)_2$. Gelblichweifser Niederschlag.

mthydroxamsäure $C_{18}H_{15}NO_3 = (C_9H_7O)_2N(HO)$. Prismen oder Blättchen.
152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, etwas leichter in kaltem,
ifsem Alkohol. Zerfällt beim Destilliren in Zimmtsäure, einen krystallisirten

Körper $C_{17}H_{11}NO_4$, eine Base $C_{16}H_{15}N$ (?) und Harze (ROSTOSKI). — $Na.C_{18}H_{14}NO_2$. Krystalle. — K.Ä. Gelbes Pulver. Entwickelt beim Kochen mit Wasser Zimmtsäure. — Gelblicher, amorpher Niederschlag. — Ag.Ä. Farbloser Niederschlag.

Zimmtsäurenitril $C_9H_7N = C_6H_5.C_2H_2.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und (ROSSUM, *Z.* 1866, 362). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei Siedep.: 254—255°. Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit H_2S zu **Thiocinna**

Zimmtamidothiophenol $C_{15}H_{11}NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Erwärmen von Zimmtsäure mit o-Amidothiophenol (HOFMANN, *B.* 13, 1235). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Unlöslich in Natronlauge. Löslich in Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar.

Chlorzimmtsäure $C_9H_7ClO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholi Kali auf gechlortes Styracin (TÖL, *A.* 70, 7). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 132°. limirbar. In kaltem Wasser wenig löslich.

Bromzimmtsäuren $C_9H_7BrO_2 = C_6H_5.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Bei der E kung von alkoholischem Kali auf Phenyldibrompropionsäure $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CO_2H$ ent zwei Monobromzimmtsäuren. Man verdampft den Alkohol, nimmt den Rücksta Wasser auf und fällt durch Salzsäure zunächst die flockige α-Säure. Im Filtrat wird durch mehr Salzsäure erst ein öliges Gemenge von α- und β-Säure niedergesch dann folgen Blättchen der reinen β-Säure (GLASER, *A.* 143, 330). — Beide Brom säuren gehen durch Natriumamalgam in dieselbe Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$ übe geben mit alkoholischem Kali dieselbe Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2$; mit Brom lief aber zwei verschiedene Tribromhydrozimmtsäuren. — Das Ammoniaksalz der α-Sä in Wasser schwer löslich, jenes der β-Säure zerfliefslich.

1. α-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$ (?) (BARISCH, *J. pr.* [2] 20, 182) Reinigung führt man die gefällte Säure in das Ammoniaksalz über und fällt L mit Salzsäure. — Lange, vierseitige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—131°. D gröfstentheils unzersetzt. In jedem Verhältnis in Alkohol löslich, viel weniger in a freiem Aether. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 150° wird kein Bromsilber gebildet. — NH_4.Ä. Platte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem und Alkohol. — $Ba.Ä_2$. Dünne rhombische Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser lich in Alkohol. — Ag.Ä. Pulvriger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Bl

Aethylester $C_{11}H_{11}BrO_2 = C_2H_5.C_9H_6BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 290—292° (BA

2. β-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H$ (?) (BARISCH). Grofse, sech platte Krystalle (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in koc Wasser, sehr leicht in Alkohol, CS_2, Benzol. Wandelt sich bei der Destillation oder beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in α-Säure um. Beim E mit verdünnter Kalilauge auf 140° entstehen CO_2, HBr und ein bromfreies Oel. beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure den Ester der α-Bromzimmtsäure (BA — K.Ä. Feine, sehr zerfliefsliche und auch in Alkohol leicht lösliche Nadeln. — Das B salz bildet zerfliefsliche Nadeln (Unterschied von der α-Säure). — Ag.Ä. Käsiger Nied ziemlich löslich in kaltem Wasser. Zerfällt leicht beim Kochen mit Wasser in freie Sä basisches Salz.

Nitrozimmtsäure $C_9H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. 1. o-Säure. *Bi* Entsteht, neben der p-Säure, beim Auflösen von (1 Thl.) Zimmtsäure in (5 Thl petersäure (48° B.). (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 126). Beim Behandeln von benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, MEYER, *B.* 1 — *Darstellung.* Man giefst die Lösung von Zimmtsäure (in Salpetersäure) in Sch kocht den Niederschlag so lange mit Alkohol aus, bis er aus reiner p-Säure besteht Schmelzpunkt 265° zeigt. Die in den Alkohol übergegangenen Antheile der Nitrosäuren durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure in Aethylester übergeführt, welche man dur Alkohol trennt. o-Nitrozimmtsäureester ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, d der p-Säure darin fast unlöslich (BEILSTEIN, KUHLBERG). — MORGAN (*J.* 187 leitet in die alkoholische Lösung beider Säuren Salzsäuregas und kühlt ab, wobei p-Nit säureester fast vollständig ausfällt. — Die freie o-Nitrozimmtsäure gewinnt man durch des Aethylesters mit Alkohol und der theoretischen Menge Aetzkali. Sie schm 237° (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2060), 240° (BAEYER, *B.* 13, 2257). Lässt sich z Uhrgläsern nur theilweise sublimiren. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Die Lös o-Nitrozimmtsäure in Vitriolöl färbt sich beim Stehen oder bei gelindem Erwärm (charakteristisch) (BAEYER). — $Ca.Ä_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Ziemlich schwe in kochendem Wasser (B., K.). — $Ba.Ä_2 + 4H_2O$. Hellgelbe, mikroskopische Na kochendem Wasser weniger löslich als das Calciumsalz (B., K.).

Methylester $C_{10}H_9NO_4 = CH_3.C_9H_6(NO_2)O_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 72—73°. r leicht löslich in kochendem Alkohol (B., K.).

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_4 = C_2H_5.C_9H_6(NO_2)O_2$. Lange, dünne Nadeln. Rhombische stalle (HAUSHOFER, *J.* 1879, 712). Schmelzp.: 42° (BEILSTEIN, KUHLBERG); 44° EYER). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in warmem Alkohol, her, Benzol, CS_2. Liefert mit wässrigem Schwefelammonium Carbostyryl C_9H_7NO, alkoholischem Schwefelammonium Carbostyryl und Oxycarbostyryl $C_9H_7NO_2$ (FRIED-DER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1916).

m-Säure. *Bildung.* Beim Kochen eines Gemisches von (10 Thln.) m-Nitrobenz-hyd, (14 Thln.) Essigsäureanhydrid und (6 Thln.) Natriumacetat (R. SCHIFF, *B.* 11, 1782; MANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2060). — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 196—197°. t durch Oxydation in m-Nitrobenzoësäure über. — Ag.Ā.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_6(NO_2)O_2$. Lange Spieſse. Schmelzp.: 78—79° (SCHIFF).

p-Säure. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe o-Säure. Zuerst von MITSCHERLICH pr. 22, 192) dargestellt. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 285—286° (TIEMANN, ERMANN, *B.* 13, 2059). Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und noch schwerer iedendem Wasser oder Aether. Unlöslich in Ligroïn und CS_2. Geht durch Oxydation p-Nitrobenzoësäure über. Beim Behandeln von p-Nitrozimmtsäure oder deren r mit Salpeterschwefelsäure entsteht eine Dinitrozimmtsäure, die bei der Oxydation t in p-Nitrobenzoësäure übergeht, und daher eine Nitrogruppe in der Seitenkette ent-(FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 2576).

Salze: E. KOPP, *J.* 1861, 419. — K.Ā. — $Mg.Ā_2 + 6H_2O$. — $Ca.Ā_2 + 2H_2O$. Flache, e Nadeln. Löst sich, nach dem Trocknen, sehr schwer in siedendem Wasser (BEILSTEIN, ILBERG). — $Sr.Ā_2 + 5H_2O$. — $Ba.Ā_2 + 3H_2O$. Gelbliche Nadeln. — $Hg.Ā_2$. — $2Hg.Ā_2$ $IgCl_2 + 3H_2O$. — Ag.Ā.

Methylester $CH_3.C_9H_6(NO_2)O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 261°; Siedep.: 281—286° KOPP).

Aethylester $C_2H_5.C_9H_6(NO_2)O_2$. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 138,5° (BEILSTEIN, ILBERG). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. p-Nitrozimmtsäureäthylester illt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Alkohol, Amidozimmtsäure, CO_2 und dostyrol $NH_2.C_6H_4.C_2H_3$ (BENDER, *B.* 14, 2359).

p-Nitrozimmtsäureanhydrid $C_{18}H_{12}N_2O_7 = [C_9H_6(NO_2)O]_2O$. Wenig löslich in ier (CHIOZZA, *A.* 86, 261).

Amid $C_9H_8N_2O_3 = C_9H_6(NO_2)O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid und Ammo- (CHIOZZA, *J.* 1853, 433). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 155—160°. Siedet bei 260° r Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Aether.

p-Nitrophenylnitroakrylsäure $C_9H_6N_2O_6 = C_6H_4(NO_2).C_2H(NO_2)CO_2H$. *Dar-lung.* Durch Behandeln von p-Nitrozimmtsäure mit Salpeterschwefelsäure (FRIEDLÄNDER, 4, 2577). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 196—197°. Wird von CrO_3 und Essig-e quantitativ in p-Nitrobenzoësäure übergeführt, während mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure itrobenzaldehyd entsteht.

Methylester $C_{10}H_8N_2O_6 = C_9H_5N_2O_6.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 104° (FR.). Unlös-in wässrigen Alkalien, giebt aber mit alkoholischem Kali eine Verbindung, aus welcher ren den ursprünglichen Ester wieder in Freiheit setzen.

Aethylester $C_{11}H_{10}N_2O_6 = C_9H_5N_2O_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Man trägt portionenweise trozimmtsäureäthylester in ein Gemenge von 6 Thln. Vitriolöl und 3 Thln. Salpetersäure (von B.) ein, wobei die Temperatur nicht über 60° steigen darf. Dann fällt man mit Wasser, nt den Niederschlag in Aether auf und schüttelt die Lösung mit Soda (FRIEDLÄNDER). — stalle. Schmelzp.: 109—110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether Benzol.

Amidozimmtsäuren $C_9H_9NO_2 = NH_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. 1. o-Säure. *Darstellung.* löst 10 Thle. o-Nitrozimmtsäure in 2000 Thln. heiſsen Wassers, unter Zusatz von 10 Thln. umhydrat, giebt 90 Thle. krystallisirten Eisenvitriol und dann noch 120 Thle. Barymhydrat u. Das Gemenge wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Niederschlag rothbraun geworden lann filtrirt man, sättigt das Filtrat mit CO_2 und erhält zunächst amidozimmtsaures Baryum, hes man durch Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser reinigt (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13,). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 158—159°. Schwer löslich altem Wasser, ziemlich leicht in heiſsem, sowie in Alkohol und Aether, die Lösungen esciren intensiv blaugrün. — $C_9H_9NO_2.HCl$. Warzenförmig vereinigte Prismen; leicht h in Wasser. — $Ba.(C_9H_8NO_2)_2$. Sehr lockere, sternförmig vereinigte Prismen; in heiſsem er ziemlich schwer löslich.

o-Aethylamidozimmtsäure $C_{11}H_{13}NO_2 = NH(C_2H_5).C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Darstellung.* kocht einige Stunden lang ein Gemisch von 10 Thln. o-Amidozimmtsäure, 10 Thln. Aethyl-

jodid, 3,6 Thln. KHO, 15 Thln. Wasser und 40 Thln. Alkohol. Man verdampft, löst d stand in heifser, verdünnter Natronlauge, säuert mit Essigsäure an und zieht mit A (E. FISCHER, *B.* 14, 481).

Nitrosoäthylamidozimmtsäure $C_{11}H_{12}N_2O_3 = N(NO)(C_2H_5).C_6H_4.C_2H_2O_2$ *stellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Aethylamidozimmtsäure in kalter, verd. säure mit $NaNO_2$ (FISCHER). — Schwachgelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). bei 149° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Carbostyryl $C_9H_7NO = C_6H_4\langle^{NH}_{C_2H_2}\rangle CO$. *Bildung.* Bei längerem Erhit o-Amidozimmtsäure mit Salzsäure (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2070). o zimmtsäure geht nicht von selbst in Carbostyryl über, wohl aber Acetyl-o-. zimmtsäure (BAEYER, *B.* 13, 115). Bei der Reduktion von o-Nitrozimmtsä Schwefelammonium (CHIOZZA, *A.* 83, 118), mit Eisenvitriol und Baryt (T., O.) Zinn und Salzsäure (KÜHNER, *Z.* 1865, 2). Im letzteren Fall wird gleichzeitig phenylglycerinsäure $NH_2.C_6H_4.C_2H_2(OH)_2.CO_2H$ gebildet (MORGAN, *J.* 1877, *Darstellung.* o-Nitrozimmtsäureäthylester wird mit überschüssigem, concentrirtem, alko Schwefelammonium einige Stunden lang im geschlossenen Gefäfse auf 100° erhitzt. kalten scheidet sich Oxycarbostyrylammoniak aus. Das Filtrat verdunstet man zur Tro handelt den Rückstand mit heifser, sehr verdünnter Natronlauge und fällt aus der Lös CO_2 Carbostyryl. Das Filtrat davon giebt mit H_2SO_4 einen Niederschlag von Oxyc (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1916). — Grofse Primen (aus Alkohol). Sc 199—200° (M.). Sublimirt unzersetzt. Bleibt beim Erhitzen mit verdünnter Schw auf 200° unverändert. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, Alkohol und Aether. Unlöslich in NH_3, löslich in viel HCl. Beim Schmelzen kali entsteht etwas Indol C_8H_7N (M.). Liefert bei der Oxydation mit a Chamäleonlösung Isatin. Verbindet sich mit Alkalien und Erden, die Salze we schon durch CO_2 zerlegt. Das Na- und K-Salz sind in Wasser leicht löslich aber durch überschüssiges Alkali in silberglänzenden Blättchen gefällt (FRIE OSTERMAIER). — $Ba(C_9H_6NO)_2$. Glänzende, schwer lösliche Blättchen (F., O.).

Aethyläther $C_{11}H_{11}NO = C_2H_5.C_9H_6NO$. *Darstellung.* Durch Kochen v styryl mit KOH, C_2H_5J und Alkohol (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER). — Durchdringend des, dickflüssiges Oel. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und wird unter flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 250°. Mit Wasserdämpfen leicht zersetzt flüchtig. Aeufserst beständig gegen Alkalien, wird aber von Säuren l seift. Starke Base; löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und Essigsä Salze sind meist zerfliefslich; nur mit gelbem Blutlaugensalz entsteht, in saure ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. Das Platindoppelsalz kr gut und ist leicht löslich.

Oxycarbostyryl $C_9H_7NO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrozi äthylester mit alkoholischem Schwefelammonium (FRIEDLÄNDER, OSTERM Gleicht sehr dem Carbostyryl. Schmelzp.: 190,5°. Sublimirt in feinen Nade unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem und daraus in perlmuttergl Blättchen krystallisirend. Färbt sich am Lichte oberflächlich intensiv roth. Die Lösung färbt sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen Salpetersäure intensiv roth teristisch). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu o-Nitrobenzoësäure oxydi von Zinkstaub und HCl oder von Zinn und Eisessig glatt zu Carbostyryl Starke einbasische Säure; zerlegt Carbonate. Die Alkalisalze werden aus der w Lösung durch überschüssiges Alkali in Blättchen gefällt. Die Salze der schwere sind unlösliche Niederschläge. Das Eisenoxydul- und Oxydsalz sind intensi braun, resp. ziegelroth gefärbt. — $Ba(C_9H_6NO_2)_2$. Haarförmige, verfilzte Nadeln löslich in Wasser.

Aethyläther $C_{11}H_{11}NO_2 = C_2H_5.C_9H_6NO_2$. Entsteht nicht beim Behan Oxycarbostyryl mit Alkohol und Salzsäure, wohl aber beim Behandeln mit KO und Alkohol (F., O.). — Lange, dicke Prismen (aus Aether und Ligroïn). S 73°. Destillirt fast unzersetzt. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Unlöslich i leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Wird von Zinn und Eisessig Carbostyryl reducirt. Starke Base. — $C_{11}H_{11}NO_2.HCl$. Aeufserst zerfliefsliche Kr $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle.

Amidocarbostyryl — s. S. 1411.

2. **m-Säure.** *Darstellung.* Durch Reduciren von m-Nitrozimmtsäure mit Eisenv Baryt, oder mit salzsaurem Zinnchlorür (TIEMANN, OPPERMANN). — Lange, hellgelb Schmelzp.: 180—181°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, Alkohol und Aether. — $C_9H_9NO_2.HCl$ (bei 100°). Glänzende Blättchen. — C_9H_9N

n. — $Ba(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). In Wasser sehr leicht l. — Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag (MAZARRA, *J.* 1879, 712).

p-Säure. *Darstellung.* Wie bei der o-Säure (TIEMANN, OPPERMANN). — Feine, hell- Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 175—176°. Leicht löslich in heifsem er, weniger in kaltem, leicht in Alkohol und Aether. Sehr leicht zersetzbar: wandelt schon beim Umkrystallisiren aus Aether in ein rothes Harz um. — Das Baryumsalz norph, in Wasser leicht löslich. — $C_9H_9NO_2.HCl$ (bei 100°). Nadeln, in Wasser äufserst löslich.

-Diazozimmtsäure. *Bildung.* Das Nitrat $C_9H_7O_2N_2.NO_3$ erhält man durch tzen einer erkalteten Lösung von 7 Thln. o-Amidozimmtsäure in 5 Thln. Salzsäure Gew. = 1,19) und 50 Thln. Wasser mit überschüssigem Natriumnitrit (und etwas $)_3$) (E. FISCHER, *B.* 14, 479). — Es krystallisirt unzersetzt aus lauwarmem Wasser arzen Krystallen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert beim Kochen mit er o-Cumarsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkali. Wird von Na_2SO_3 iazozimmtsulfonsäure übergeführt.

-Hydrazinzimmtsäure $C_9H_{10}N_2O_2 = NH_2.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. Existirt nicht reien Zustande. Ihr Anhydrid erhält man durch Kochen von Hydrazinzimmt- saurem Natrium mit Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 14, 480).

Das **Anhydrid** (Amidocarbostyryl) $C_9H_8N_2O = C_6H_4\langle{CH:CH \atop N(NH_2)}\rangle CO$ bildet feine ln. Schmelzp.: 127°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in heifsem Wasser und is durch conc. Alkalien fast vollständig fällbar. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung ammoniakalisches Silbernitrat. Löst sich leicht in conc. warmer Salzsäure, unter ng eines krystallisirten, wenig beständigen, salzsauren Salzes. Giebt mit salpetriger Carbostyryl.

Hydrazinzimmtsulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von diazo- tsulfonsaurem Natrium mit Essigsäure und Zinkstaub, in der Kälte (E. FISCHER). — h Zusatz von NaCl wird das Hydrazinsulfonsäuresalz in feinen, gelben Nadeln gefällt. öst sich leicht in reinem Wasser; reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche ng und zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in H_2SO_4 und Hydrazinzimmtsäure- drid.

Thiozimmtsäure $C_9H_8OS = C_6H_5.C_2H_2.CO.SH$. *Bildung.* Aus Cinnamylchlorid Bleimercaptid $Pb(SC_2H_5)_2$ entsteht thiozimmsaurer Aethylester $C_9H_7O.SC_2H_5$, iber 250°, unter theilweiser Zersetzung, siedendes Oel. Durch Kochen mit alkoho- m KHS wird daraus das in Warzen krystallisirende Kaliumsalz C_9H_7OSK gebildet ELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 359).

Thiozimmtsäureamid $C_9H_9NS = C_9H_7S.NH_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Ein- von H_2S in eine, mit NH_3 versetzte, alkoholische Lösung von Zimmtsäurenitril SUM, *Z.* 1866, 362). — Goldgelbe Blätter.

Zimmtsulfonsäuren $C_9H_8SO_5 = SO_3H.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus ntsäure und SO_3 (MARCHAND, *J. pr.* 16, 60) oder rauchende Schwefelsäure (HERZOG, . 29, 51) entstehen p- und m-Zimmtsulfonsäure (RUDNEW, *A.* 173, 8). — *Darstellung.* trägt in kleinen Antheilen 60 Thle. Zimmtsäure in 200 g rauchende Schwefelsäure (mit Anhydrid) ein, giebt dann das 5-fache Volumen Wasser hinzu und neutralisirt so lange $BaCO_3$, bis die Lösung mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag mehr giebt. Aus der Lösung wird aller Baryt, durch H_2SO_4, genau ausgefällt, die eine Hälfte der Lösung mit Baryt neutra- und dann die andere Hälfte der Lösung hinzugefügt. Es krystallisirt nun zunächst das Baryumsalz der p-Säure fast vollständig aus. Gelöst bleibt das saure Salz der m-Säure NEW).

p-Zimmtsulfonsäure $C_9H_8SO_5 + 5H_2O$. Grofse, monokline Prismen. Luftbe- dig. Verliert über Schwefelsäure $4H_2O$. Aetherificirt sich leicht. Geht beim Schmelzen Kali in p-Oxybenzoësäure über. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Benzoësulfon- e oxydirt. — $K_2.C_9H_6SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen (aus Alkohol) (R.). — $Ca.C_9H_6SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. e Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_7SO_5)_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. Thle. Wasser von 20° lösen 1,20 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.C_9H_6SO_5 + H_2O$. Krystall- n. 1000 Thle. Wasser von 18° lösen 3,95 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu(C_9H_7SO_5)_2 + 6H_2O$. e, grünliche Prismen. Leicht löslich in Wasser.

m-Säure (o-Säure?) $C_9H_8SO_5 + 3H_2O$ (RUDNEW). Kleine, prismatische Krystalle. Krystallwasser entweicht zum gröfsten Theile über Schwefelsäure. Zersetzt sich n bei 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Geht beim Schmelzen mit kali in m-Oxybenzoësäure über. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch wurden nur hyd und Essigsäure erhalten. — $Ca.C_9H_6SO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Krystalle. Leicht h in Wasser. — $Ba(C_9H_7SO_5)_2 + 3H_2O$. Warzen. 1000 Thle. Wasser von 20° lösen 4,4...

Thle. trockenes Salz; — $Ba.C_9H_6SO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 41,07 trockenes Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_9H_6SO_5$.

Der Analogie nach sollte bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Z säure, außer der p-Sulfonsäure, eine Orthosulfonsäure entstehen. RUDNEW bez die zweite Säure als Metasäure, weil sie beim Schmelzen mit Kali in m-Oxybenzo übergeht. Dieser Versuch ist nicht beweisend, da bei Schmelzungen von Sulfon mit Kali häufig molekulare Umlagerungen eintreten. Die vorliegende Säure : also wohl eine Orthosäure sein. Das Verhalten der Säure gegen Chromsäureg spricht durchaus zu Gunsten dieser Voraussetzung.

2. Atropasäure $CH_2:C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von : mit Baryt (KRAUT, *A.* 128, 282; vrgl. PFEIFFER, *A.* 128, 273). Beim Erhitz Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (LOSSEN, *A.* 138, 230). C_{17}I (Atropin) = $C_9H_8O_2$ (Atropasäure) + $C_8H_{15}NO$ (Tropin). Beim Kochen von Aeth laktinsäure mit Salzsäure. $C_{11}H_{14}O_3 + HCl = C_2H_5Cl + H_2O + C_9H_8O_2$ (LADE RÜGHEIMER, *B.* 13, 2042). Beim Kochen von Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$ n tronlauge (SPIEGEL, *B.* 14, 237). — *Darstellung.* 50 g Atropin werden mit Barythydrat und 1 l Wasser 15 Stunden lang am Kühler gekocht, die Lösung et gedampft, heiß filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Die meiste Atropasäure krystallis den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Man reinigt die Säure du krystallisiren aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Wasser (FITTIG, W *A.* 195, 147). — Monokline Tafeln (aus Alkohol), Blätter (aus wässrigem A oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106—107°. Destillirt nicht unzersetzt b siedet bei 202—204° bei 75 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig (F., W.) Löslich Thln. Wasser von 19,1° (K). Leicht löslich in CS_2. Wird von Chromsäuregem CO_2 und Benzoësäure oxydirt; beim Schmelzen mit Aetzkali werden Ameisensä α-Toluylsäure gebildet. Wird von Natriumamalgam in Hydratropasäure $C_9H_{10}O_2$ führt (KRAUT, *A.* 148, 242). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, in de oder bei 100°, zu β-Chlorhydratropasäure; bei 140° wird aber diese Säure wieder ohne Atropasäure zu regeneriren. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserst in der Kälte, zu α- und β-Bromhydratropasäure $C_9H_9BrO_2$, bei 100° entsteht nur Verbindet sich mit Brom zu Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2$. In höherer Tem geht Atropasäure in α- und β-Isatropasäure über. Atropasaure Alkalien geben mit I lösung keine Fällung (Unterschied von Zimmtsäure) (K). — $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 5H_2O$. monokline Krystalle. Löslich in 42—44 Thln. Wasser von 18,1° (K); hält $2H_2O$ — Ag.Ā. Warzen (K.).

Chloratropasäure $C_9H_7ClO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tropasäure mit PCl_5 und Eingießen des Produktes in Wasser (LADENBURG, *B.* 12, 948). — Schmelzp.: 85°. Flüchtig.

Bromatropasäure $C_9H_7BrO_2 = C_6H_5.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kocl Dibromhydratropasäure $C_6H_5.C_2H_3Br_2.CO_2H$ mit Wasser (FITTIG, WURSTER, *A.* 19 — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Zersetzt sich nicht beim Koc Alkalien. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in koc Ligroïn. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom.

3. Isatropasäuren $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C(CO_2H).CH_2 - CH_2 \\ C_6H_4.CH.(CO_2H).CH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Entstehe Tropa- und Atropasäure, beim Erhitzen von Atropin mit Salzsäure im Rohr (Los 138, 237). Atropasäure geht bei längerem Erhitzen auf 140° oder bei anhaltendem mit Wasser in Isatropasäure über. Schon beim Umkrystallisiren von Atropasä siedendem Wasser wird etwas Isatropasäure gebildet (FITTIG, WURSTER, *A.* 19 hierbei wird wesentlich die α-Säure gebildet (FITTIG, *A.* 206, 34).

1. α-Säure. Ist das Hauptprodukt der Umwandlung von Atropasäure; erhit diese Säure trocken für sich, nicht zu hoch, so wird wenig oder gar keine β-Säure (FITTIG). — *Darstellung.* Man erhitzt Atropasäure in verschlossenen Kölbchen 24—: den bei einer langsam von 140 auf 160° gesteigerten Temperatur, übergießt die erkalte mit wenig Eisessig oder Alkohol, erwärmt gelinde, läßt erkalten, gießt die gefärbte Fl ab und krystallisirt die zurückgebliebene Säure aus Eisessig um (FITTIG). — Krusten ode lige Warzen. Schmelzp.: 237—237,5°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Eisessig; fast unlöslich in Aether, Ligroïn, Benzol, CS_2 (Untersch Atropasäure). — Verbindet sich, in der Kälte, nicht mit Brom. Natriumamal ohne Wirkung (KRAUT, *A.* 148, 246). Verbindet sich, selbst bei 140°, nicht m Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure CO_2, Anthrachinon, o-Benzoyl säure und wenig einer dickflüssigen Säure. Zerfällt bei langsamer Destillation fast

l $C_{16}H_{14}$, CO, CO_2 und Wasser. Bei rascher Destillation entsteht daneben Atron-$_7H_{14}O_2$; ein Theil der α-Isatropasäure geht unverändert über, und ein anderer selben wandelt sich in die β-Säure um. Beim Erwärmen mit 8—9 Thln. Vitriolöl 45° werden CO, Wasser und Isatronsäure gebildet; erhitzt man auf 90°, so erhält ronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$ Undeutlich krystalli-pulvriger Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Wird erst bei 200° wasserfrei. — $_4O_4 + 2^1/_2H_2O$. Krusten; ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser.

hylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{18}H_{14}O_4$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol (FITTIG). — Kleine Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 180—181°.

äure. Entsteht in relativ gröfserer Menge bei längerem Kochen von Atropa-it Wasser. Beim Umkrystallisiren des Säuregemenges aus Essigsäure (2 Vol. 1 Vol. Wasser) scheidet sich zunächst die α-Säure aus. Die Mutterlaugen geben, samem Verdunsten, gröfsere Krystalle der β-Säure, die sich mechanisch auslesen FITTIG). — Kleine, glänzende, quadratische Tafeln (aus Wasser). Krystallisirt aus re in dicken, vierseitigen Tafeln oder mit 1 Mol. Essigsäure ($C_{18}H_{16}O_4.C_2H_8O_2$) n Drusen oktaëdrischer (?) Krystalle. Die bei 130° getrocknete Säure schmilzt In siedendem Wasser, Eisessig und Alkohol leichter löslich als die α-Säure. sich beim Erhitzen auf 220—225° in die α-Säure um. Verhält sich gegen CrO_3 riolöl wie die α-Säure. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen des ksalzes mit $CaCl_2$ langsam in kurzen, dicken, glänzenden Prismen ab. Beim Kochen gen fällt es sofort krystallinisch nieder. — Auch das in der Hitze bereitete Baryumsalz länzender, krystallinischer Niederschlag.

Aethylester ist ölig.

en $C_{10}H_{10}O_2$.

enylcrotonsäure $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bitter-l mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat oder Natriumacetat auf 150° , *J.* 1877, 789). Entsteht, neben Benzylpropionsäurebenzylester, bei der Einwirkung rium auf Benzylpropionat. $2C_2H_5.CO_2.CH_2.C_6H_5 + Na_2 = C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2Na + C_2H_5.CO_2Na + H_2$ (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 314). — Kurze, mono-Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 78°; Siedep.: 288° (CONRAD, F, *A.* 204, 189). Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol und Alkohol. Verbindet ekt mit Brom zu $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ (Schmelzp.: 135°). — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (H., C.). , wenig löslich in kaltem Wasser. Hält $2H_2O$ (P.). — Ag.Ā. Nadeln oder Prismen sem Wasser). 100 Thle. kochendes Wasser lösen 0,374 Thle. Salz (C., B.).

phenylcrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ndelöl mit Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat. $C_7H_6O + C_4H_4O_3 =$ $+ CO_2$ (PERKIN, *J.* 1877, 790). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 83—84°. t leicht löslich in Alkohol. — Ag.Ā.

openylbenzoësäure $C_3H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxypro-esäure $C_{10}H_{12}O_3$ mit verdünnter Salzsäure (R. MEYER, ROSICKI, *B.* 11, 1791). ielzp.: 160—161°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. Wird durch Natrium-in Cuminsäure $C_3H_7.C_6H_4.CO_2H$ übergeführt. — $NH_4.\bar{A}$. Tafeln (M., R., *B.* 11, - $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — Ag.Ā.

hylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3.C_{10}H_9O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine von Oxypropylbenzoësäure in Holzgeist. — Krystalle. Schmelzp.: 53°. Siedep.: r).

lleicht ist mit dieser Säure die **Allylphenylameisensäure** $C_3H_5.C_6H_4.CO_2H$, welche CZUMPELIK (*B.* 3, 480) durch Erhitzen der Bromallylphenylameisen-$_3H_6Br.C_6H_4.CO_2H$ (Einwirkungsprodukt von Brom auf Cuminsäure in der Hitze) Ihr Baryumsalz war $Ba(C_{10}H_9O_2)_2 + H_2O$.

propenylbenzoësäure. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Propenylbenzoë-t conc. Salzsäure (MEYER, ROSICKI, *B.* 11, 2173; 12, 1076). — Schmelzp.: 255—260°. er und Alkohol schwerer löslich als Propenylbenzoësäure. Natriumamalgam wirkt . Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,586) und Phosphor in Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ über. — $NH_4.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Undeutlich krystal-Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. — Ag.Ā.

hylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3.C_{10}H_9O_2$. Schmelzp.: 83°. Nicht unzersetzt destillirbar.

en $C_{11}H_{12}O_2$.

enylangelikasäure $C_6H_5.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl tyrylchlorid $C_4H_7O.Cl$ bei 120—130° (FITTIG, BIEBER, *A.* 153, 364). — Lange,

eine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 81°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr sch löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu Bit mandelöl und Benzoësäure oxydirt. — Ca.$\bar{A}_2$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in ka Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Wahrscheinlich ist mit obiger Säure identisch die Phenylangelikasäure, wel neben Benzylbuttersäurebenzylester, bei der Einwirkung von Natrium auf Benz butyrat entsteht (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 319). Sie schmilzt bei 82°, löst schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol.

Aethylcarbostyryl $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C_3H_5}_{NH}\rangle CO$ — s. Aethylchinolin.

Eine dritte Phenylangelikasäure entsteht beim Kochen von Benzaldehyd Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat (PERKIN, *J.* 1877, 789). Auch diese S müsste mit der Säure aus Bittermandelöl und Butyrylchlorid identisch sein. — Die S schmilzt bei 104°. Sie löst sich leicht in Alkohol und heißem Ligroïn, wenig in ka Ligroïn und im Wasser. — Ag.$\bar{A}$.

Chlorid $C_{11}H_{11}O.Cl$. Oelig.

Amid $C_{11}H_{13}NO = C_{11}H_{11}O.NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. l löslich in Alkohol, wenig in kochendem Wasser.

2. **Hydrocinnamenylakrylsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus C menylakrylsäure ($C_{11}H_{10}O_2$) und Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Fl Verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Bromwasserstoffsäure. nicht von Natriumamalgam, aber von HJ, in eine Säure $C_{11}H_{14}O_2$ übergeführt (BA JACKSON, *B.* 13, 122). — Ag.$\bar{A}$. Weißer Niederschlag.

3. **Säure** $C_6H_5.CH\langle{}^{CH.CO_2H}_{CH.CH_3}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen der Säure C_6H_5.($CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$ mit Wasser (FITTIG, *B.* 14, 1825). — Schmelzp.: 112°.

4. Cumenylakrylsäure $C_{12}H_{14}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus C aldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 790). — N Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol und kochendem Eisessig, wei kochendem Wasser. Zerfällt bei Siedehitze unter Abgabe von CO_2. Wird von Na amalgam in Cumenylpropionsäure $C_{12}H_{16}O_2$ übergeführt. — Ca.$\bar{A}_2$. Schwer lösl kochendem Wasser. — Sr.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Wenig löslicher Niederschlag. — Ag.$\bar{A}$.

Chlorid $C_{12}H_{13}O.Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 25°.

Amid $C_{12}H_{13}O.NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186°.

5. Cumenylcrotonsäure $C_{13}H_{16}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Cuminaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 79 Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol und sied Ligroïn. — Ag.$\bar{A}$.

6. Cumenylangelikasäure $C_{14}H_{18}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung* Cuminaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 791). — ? (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°.

7. Säuren $C_{20}H_{30}O_2$.

1. **Copaivasäure.** *Vorkommen.* Im Copaivabalsam. — *Darstellung.* Man s Copaivabalsam mit $^1/_6$—$^1/_{10}$ Vol. einer conc. Lösung von kohlensaurem Ammoniak und fi wässrige Lösung mit Essigsäure (FLÜCKIGER, *J.* 1867, 727). — Krystalle. Unlösl Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol. Einbasische Säure.

Salze: H. ROSE, *A.* 13, 177; 40,310. — $Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2$. *Darstellung.* Durch einer alkoholischen Lösung der Säure mit NH_3 und $CaCl_2$. — Pb.$\bar{A}_2$ und Ag.$\bar{A}$ sind krystall Niederschläge.

2. **Pimarsäure** ${}^{C_3H_7}_{CH_3}\rangle C_6H_6.C_6H_6\langle{}^{C_3H_5O_2}_{CH_3}$ (BRUYLANTS). *Vorkommen.* In pentin von Pinus maritima („Galipot") (LAURENT, *A.* 74, 272). — *Darstellung.* Ma das gepulverte Harz mit ziemlich verdünntem Alkohol aus und krystallisirt dann den Rü aus heißem Alkohol um (DUVERNOY, *A.* 148, 144). — Körnige Krusten. Schmelzp. (L.); 149° (D.); 155° (SIEWERT, *J.* 1859, 510). Unlöslich in Wasser, löslich in 1 kochendem Alkohol (S.). Leicht löslich in Aether. Spec. Gew. = 1,1047 bei 1 Linksdrehend. Siedet über 320°. Geht bei der Destillation im Vacuum in Sylvi über. Auch beim Behandeln mit Alkohol treten molekulare Umwandlungen ein. bei der Destillation mit Kalk: C_2H_4, C_3H_6, C_5H_{10}, Toluol, Dimethylbenzol,]

ol, $C_{10}H_{18}$, $C_{20}H_{32}$ ... (BRUYLANTS, *B.* 11, 448). — $NH_4.C_{20}H_{29}O_2.C_{20}H_{30}O_2$. Lange (DUVERNOY). — $Na.C_{20}H_{29}O_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Lösen der Säure in ger, sehr verdünnter, warmer Natronlauge. — Grofse Blättchen. Fast unlöslich in sser, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. — $K.C_{20}H_{29}O_2.2C_{20}H_{30}O_2$. sch, schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 121° (D.). — Ag.Ā. Niederschlag.

iere Formen der Pimarsäure (CAILLIOT, *Bl.* 21, 387). *Bildung.* Durch llisiren aus warmem Alkohol und rasches Abkühlen wird Pimarsäure nicht verändert. ıan aber mit Alkohol und lässt langsam erkalten, so entstehen drei isomere onen: 1. Dextropimarsäure. Rechtwinkelige Tafeln, wenig löslich in kaltem echtsdrehend; schmilzt oberhalb 200°; — 2. Pyromarsäure (s. Sylvinsäure). in Alkohol leichter löslich als die erste Modifikation; linksdrehend; Schmelzp.: 3. Schwach linksdrehende Säure.

beim Lösen von Pimarsäure in kochendem Schwefelkohlenstoff oder in warmen ren tritt Isomerisation ein. Das von DUVERNOY dargestellte pimarsaure Na-nach CAILLIOT ein Gemenge der Natriumsalze von Dextropimarsäure und Pyro-

insäure. *Vorkommen.* In kleiner Menge im Fichtenharz (MALY, *A.* 161, *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_5$ innter Schwefelsäure oder mit Salzsäuregas (MALY, *J.* 1861, 391). Bei der n von Pimarsäure im Vacuum (DUVERNOY, *A.* 148, 147; LAURENT, *J.* 1847/48, h CAILLIOT (*Bl.* 22, 389) ist Pyromarsäure identisch mit dem Destillations-er Pimarsäure. Eine direkt aus Colophonium bereitete Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ ERT, (*J.* 1859, 509) genauer untersucht; ihrer Darstellungsart nach dürfte sie aus Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_5$ bestanden haben. — Sylvinsäure krystallisirt in er Blättchen. Schmelzp.: 162°; (SIEWERT); 145° (CAILLIOT); 129° (DUVERNOY). Angaben verschiedener Beobachter über die Säuren $C_{20}H_{30}O_2$ zeigen wenig Ueber-ng; die Isomerie dieser Säuren ist nicht genügend festgestellt.

CIV. Säuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

Säuren lassen sich aus den Aldehyden $C_nH_{2n-10}O$ ebenso darstellen wie die $H_{2n-10}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ (PERKIN). $C_9H_8O + (C_2H_3O)_2O =$ $+ C_2H_4O_2$.

Bildungsweisen der Phenylpropionsäure $C_9H_6O_2$: 1. $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H$ — $H_5.C:C.CO_2H$. — 2. $C_6H_5.C:CNa + CO_2 = C_6H_5.C:C.CO_2Na$ werden sich auch auf Homologe anwenden lassen.

Säuren $C_nH_{2n-12}O_2$ nehmen direkt Wasserstoff und Brom auf: die Phenylpropiol-Atome, während Cinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{10}O_2$ sich nur mit H_2 verbindet.

lpropiolsäure $C_9H_6O_2 = C_6H_5.C:C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer n Lösung von β-Bromstyrol C_8H_7Br mit Natrium und Kohlensäure: $C_8H_7Br +$ $_2 = C_9H_5O_2.Na + NaCl + H_2$; beim Kochen von α-Bromzimmtsäure $C_9H_7BrO_2$ olischem Kali; bei der Einwirkung von CO_2 auf Natriumacetenylbenzol C_8H_5Na *A.* 154, 140). Aus β-Bromzimmtsäure und alkoholischem Kali (BARISCH, 20, 180). — Lange Nadeln (aus Wasser oder CS_2). Schmilzt bei 136—137°. ır. Schmilzt unter Wasser bei etwa 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Zerfällt beim Glühen mit Baryt oder beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Acetenylbenzol C_8H_6. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. nmamalgam entsteht Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$. Verbindet sich direkt mit 4 rom zu $C_9H_6Br_4O_2$. — K.Ā (GL.). — $Ba.Ā_2 + 3H_2O$ (GL.). Breite Blätter. Entsteht bei mperatur. — Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt das Salz mit $2H_2O$ in Nadeln. ı Lösungen scheidet es sich mit $\frac{1}{2}H_2O$ in quadratischen Tafeln ab. — $Cu.Ā_2 + 4H_2O$. ue, rhombische Blättchen (aus Wasser). Verliert schon bei 80—90° Kohlensäure. — Ag.Ā.

rophenylpropiolsäure $C_9H_5NO_4 = C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H$. *Darstellung.* lie Lösung von o-Nitrophenyldibrompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$ in über-Natronlauge einige Zeit stehen und fällt dann mit HCl (BAEYER, *B.* 13, 2258). — Nadeln m Wasser). Zersetzt sich plötzlich bei 155—156°. Zerfällt beim Kochen mit ı CO_2 und o-Nitrophenylacetylen und mit Alkalien oder Erden in CO_2 und $_5NO_2$. Wandelt sich, mit Vitriolöl in Berührung, in die isomere Isatogensäure um. nmonium reducirt den o-Nitrophenylpropiolsäureester zu Indoxylsäureester. Aus nylpropiolsäure und Indoxyl oder Indoxylsäure entsteht, durch H_2SO_4, Indoïn

und durch Soda **Indigblau** $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Beim Erwärmen mit **Alkalien und Tr** zucker entsteht Indigblau. — Die Alkalisalze krystallisiren schlecht; sie lösen sich le Wasser, schwer in überschüssiger Alkalilauge. — Die Salze der Erden sind schwerer lösli lassen sich aus Wasser umkrystallisiren. — Das **Silbersalz** ist ein weißer Niederschl beim Erhitzen sehr heftig explodirt.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_4NO_4$. Große Tafeln (aus Aether). **Schmelzp.**: 60—6

Isatogensäure $C_9H_5NO_4 = C_6H_4\langle{}^{C(O_2)}_{N}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* o-Nitrophenolp säureester wandelt sich beim Schütteln mit Vitriolöl in den isomeren Isatogensäu um und auch die freie Nitrophenolpropiolsäure erleidet durch H_2SO_4 eine gleicl wandlung (BAEYER, *B.* 14, 1741). — Die freie Isatogensäure ist äußerst unbe versetzt man ihre Lösung in H_2SO_4 mit Wasser, so finden sich darin nach einig reichliche Mengen von Isatin $C_8H_5NO_2$ ($= C_9H_5NO_4 - CO_2$). Wird zu der Lösu Isatogensäure in H_2SO_4 Eisenvitriol gefügt, so werden CO_2 und **Indoïn** gebildet. tionsmittel führen den Isatogensäureester in Indoxylsäureester über.

Aethylester $C_{11}H_9NO_4 = C_2H_5.C_9H_4NO_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 115°.

Indoïn $C_{32}H_{20}N_4O_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von o-Nitro propiolsäure in H_2SO_4 mit Eisenvitriol. Man versetzt die Lösung mit Wasser, behan Niederschlag erst mit Alkohol und dann mit $CHCl_3$. Indoïn wird auch sofort gebilde eine Lösung von Indoxyl C_8H_7NO oder Indoxylsäure in H_2SO_4 mit o-Nitrophenyl säure zusammengebracht wird (BAEYER). — Dem Indigo ähnliche Masse. Löst kaltem Vitriolöl mit **blauer** Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine säure. Löslich mit blauer Farbe in kaltem Anilin und in wässriger, schwefliger Verbindet sich mit SO_2. Giebt mit alkalischen Reduktionsmitteln eine Küpe.

Indoxylsäure $C_9H_7NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C(OH).CH.CO_2H}_{N\text{---}}$. *Bildung.* Indoxylsä entsteht bei der Reduktion von Isatogensäureester oder beim Behandeln von o-Nitr propiolsäureester mit Schwefelammonium (BAEYER). Um die freie Säure zu e trägt man den Ester in geschmolzenes Aetznatron bei 180° ein. — Krystallinischer schlag, in Wasser schwer löslich. Sublimirt bei 122—123° unter starker Gasentw Wird von Oxydationsmitteln glatt in Indigblau übergeführt. Zerfällt beim Kocl Wasser in CO_2 und Indoxyl.

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_3 = C_2H_5.C_9H_6NO_3$. Farblose, dicke Prismen. Scl 120—121°. Phenolartig. Unzersetzt löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 Saure Oxydationsmittel erzeugen ein Condensationsprodukt $C_{22}H_{20}N_2O_5$. Liefe schnellen Erhitzen etwas Indigblau. **Geht** beim Erwärmen mit Vitriolöl glatt in sulfonsäure über.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5).CH.CO_2H}_{N\text{---}}$. Der Aethyles steht durch Behandeln des Kaliumsalzes des Indoxylsäureesters mit Aethyljodid (B — Die freie Aethersäure, durch Kochen des Aethylesters mit alkoholischem Baryt krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 160°. Wird in alkalischer nicht zu Indigblau oxydirt, wohl aber beim Erwärmen mit Salzsäure und Eisen Starke Säure. Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Indoxyläthyläther.

Aethylester $C_{13}H_{15}NO_3 = C_2H_5.C_9H_5(OC_2H_5)NO_2$. Große farblose K Schmelzp.: 98° (B.).

Acetindoxylsäureäthylester. *Bildung.* Aus Indoxylsäureester und Ess anhydrid (B.). — Nadeln. Schmelzp.: 138°.

Nitrosoindoxylsäure $C_9H_6N_2O_4 = C_6H_4\langle{}^{C(OH).C(NO).CO_2H}_{N\text{---}}$. Die **Aethy säure** $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_8H_4(OC_2H_5)N_2O.CO_2H$ entsteht beim Behandeln von l äthyläthersäure mit salpetriger Säure (BAEYER). Sie krystallisirt aus Alkohol in platten, goldgelben Nadeln. Zersetzt sich gegen 200°. Geht durch Reduktion entsprechende Amidosäure über.

Indoxyl C_8H_7NO — s. Isatin.

2. Cinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{10}O_2$. *Bildung.* Aus Zimmtöl, Essigsäureanhyd Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 16 Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Geht beim Behandeln mit Natriuma in **Hydrocinnamenylakrylsäure** $C_{11}H_{12}O_2$ über. — Das **Natriumsalz** ist

Wasser nicht sehr löslich. Es giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ Niederschläge, die aus ...er krystallisiren. — Ag.Ā.

Cinnamenylcrotonsäure $C_{12}H_{12}O_2$. *Bildung.* Aus Zimmtöl, Propionsäureanhydrid ... Natriumpropionat (PERKIN). — Schiefe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 157—158°. ...cht löslich in Alkohol.

Cinnamenylangelikasäure $C_{13}H_{14}O_2$. *Bildung.* Aus Zimmtöl, Buttersäureananhy... und Natriumbutyrat (PERKIN). — Schmelzp.: 125—127°. — Ag.Ā.

CV. Säuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

Es sind einstweilen nur 2 Säuren $C_{11}H_8O_2$ aus dieser Reihe bekannt. Dieselben ...hen in derselben Beziehung zum Naphtalin, wie die Benzoësäure zum Benzol. Wie ...n die Benzoësäure auf verschiedenem Wege aus Benzol herstellen lässt und beim ...hen mit Kalk wieder in CO_2 und Benzol zerfällt, ebenso entstehen aus dem Naphtalin ... beiden isomeren Naphtoësäuren. Sie verhalten sich vollkommen analog der Ben...säure.

α-Naphtoësäure $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure ent...t beim Destilliren von Naphtylamin mit Oxalsäure und Kochen des Destillates mit ...c. Salzsäure. $C_2H_2O_4 + C_{10}H_7.NH_2 = C_{10}H_7.NH(CHO) + CO_2 + H_2O$ und $C_{10}H_7.NH$ ...HO) $= C_{10}H_7.CN + H_2O$ (HOFMANN, *B.* 1, 39). Das Nitril entsteht auch beim Destil...n von α-naphtalinsulfonsaurem Kalium mit KCN (MERZ, *Z.* 1868, 34); beim Ueber...ten von α-Bromnaphtalin über ein glühendes Gemenge von gelbem Blutlaugensalz und ...d (MERZ, WEITH, *B.* 10, 748); beim Durchleiten eines Gemenges von Cyan und ...phtalindampf durch eine schwach glühende Röhre (Naphtalin und Bromcyan setzten ... bei 250° nur in Bromnaphtalin und HCN um) (MERZ, WEITH); beim Erhitzen von ...ocarbonaphtalid mit Kupferpulver $CS(NH.C_{10}H_7)_2 = C_{10}H_7.CN + C_{10}H_7.NH_2 + S$ ...EITH, *B.* 6, 967). — Naphtoësaures Natrium bildet sich beim Schmelzen von α-naph...linsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (V. MEYER, *A.* 156, 274). Den Aethyl...ter erhält man beim Behandeln eines Gemenges von α-Bromnaphtalin und Chlorameisen...ter mit Natriumamalgam (EGHIS, *Z.* 1869, 630). — Darstellung im Grofsen aus dem ...ril: MERZ, MÜHLHÄUSER, *B.* 3, 709. — Das Nitril (1 Thl.) wird im Digestor mit 1 Thl. ...OH und 4—5 Thln. Weingeist erhitzt. — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: ...0°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt beim ...ühen mit Kalk in CO_2 und Naphtalin. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essig...ure Phtalsäure (VIETH, *A.* 180, 326). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erhielten CARS...ESJEN und SCHERTEL (*J. pr.* [2] 4, 49) eine kleine Menge einer bei 156° schmelzenden, ...hr schwer löslichen Säure.

Salze: HOFMANN. — $Ca(C_{11}H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Nadeln. 1 Thl. ...t sich in 93 Thln. Wasser von 15° (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* 1869, 72). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. ...deln. — Ag.Ā. Kaum krystallinischer, unlöslicher Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5.C_{11}H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 309° (cor.) (HOFMANN).

Chlorid $C_{11}H_7O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 297,5° (HOFMANN).

Anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{11}H_7O)_2O$. Kleine prismatische Krystalle (aus Benzol). ...chmelzp.: 145°. (HOFMANN). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und ...enzol.

Amid $C_{11}H_9NO = C_{11}H_7O.NH_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 244° (cor.) HOFMANN); 128° (RAKOWSKI *B.* 5, 319). Sehr schwer löslich in Alkohol.

Anilid $C_{17}H_{13}NO = C_{11}H_7O.NH(C_6H_5)$. Seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 160°. ...icht löslich in Alkohol (HOFMANN).

... **Naphtalid** $C_{21}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH(C_{10}H_7)$. Krystallpulver. Schmelzp.: 244° (cor.). ...chwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol (HOFMANN).

Nitril $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.CN$. Atlasglänzende, breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: ...3,5°; Siedep.: 296,5° (cor.) (HOFMANN). Schmelzp.: 37,5°; Siedep.: 297—298° (cor.) MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* 1869, 71).

Bromnaphtoësäure $C_{11}H_7BrO_2 = C_{10}H_6Br.CO_2H$ (HAUSAMANN, *B.* 9, 1516). *Bildung.* Durch Erhitzen des Nitrils mit Alkohol und Natron auf 140°; aus naphtoësaurem Silber und ...rom. — *Darstellung.* Man trägt, mit etwas Jod vermischtes, Brom in eine heifse, conc. Lösung ...n Naphtoësäure in Eisessig ein. — Krystallinische Körner (aus Alkohol oder Eisessig).

Schmelzp.: 242°. Sublimirbar. Fast unlöslich in kochendem Wasser, wenig in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in Benzol. — $K.C_{11}H_6BrO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorph löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Körner; löslich in 66, Wasser von 20°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln; löslich in 59 Thln. Wasser von 21°. — Flockiger Niederschlag.

Amid $C_{11}H_8BrNO = C_{11}H_6BrO.NH_2$. Breite Nadeln (aus Alkohol). Sch 240—241°. Mäfsig löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Nitril $C_{11}H_6BrN = C_{10}H_6Br.CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom i Lösung von α-Naphtoësäurenitril in CS_2. — Nadeln. Schmelzp.: 147°. Leicht lös Benzol und in heifsem Aether oder Eisessig.

Tetrabromnaphtoësäure $C_{11}H_4Br_4O_2 = C_{10}H_3Br_4.CO_2H$. *Darstellung.* Du hitzen von α-Naphtoësäure mit Brom und etwas Jod, zuletzt auf 350°. — Kleine Krystall Schmelzp.: 239° (HAUSAMANN). Sublimirt in feinen Nadeln. Ziemlich leicht lös siedendem Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, fast gar nicht in kaltem Ben $Ba(C_{11}H_3Br_4O_2)_2$. Pulver; unlöslich in Wasser.

Nitronaphtoësäuren $C_{11}H_7NO_4 = C_{10}H_6(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Ein eines Gemenges von Naphtoësäure und Salpeter in Vitriolöl (KÜCHENMEISTER, *B.* 3, Durch Eingiefsen von überschüssiger, rauchender Salpetersäure in eine heifse, ess Lösung von Naphtoësäure und darauf folgendes Erwärmen im Wasserbade entstehen 2 nitrosäuren. Die eine derselben (α) krystallisirt, beim Erkalten, zunächst aus; das von dieser Säure, giebt auf Zusatz von Wasser, einen Niederschlag der β-Säure, g mit α-Säure. Man trennt beide Säuren durch Alkohol (EKSTRAND, *B.* 12, 1394).

1. α-Säure. Prismen. Schmelzp.: 195—196°. — $Ca(C_{11}H_6NO_4)_2$ (bei 140°. Nade Prismen. Löslich in 47 Thln. kaltem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_2H_5.C_{11}H_6NO_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbers Jodäthyl. — Dicke Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°. Sehr leicht lös Alkohol und Aether.

2. β-Säure. Feine Nadeln. Schmelzp.: 233° (E.); 238° (GRAEFF, *B.* 14, 1066). löslich im warmem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol; in Alkohol weniger lösl die β-Säure. — $Ca.(C_{11}H_6NO_4)_2$ (bei 140). Prismen. Löslich in 160 Thln. kaltem Wa

Aethylester $C_2H_5.C_{11}H_6NO_4$. Lange, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelz

Nitrile $C_{11}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).CN$. *Darstellung.* Durch Nitriren von α-N cyanid $C_{10}H_7.CN$ (GRAEFF, *B.* 14, 1065). — Feine Nädelchen (aus Aether). Sch 205°. Schwer löslich in Aether, CS_2, Ligroïn; leicht in heifsem Alkohol und E sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Kalilauge sehr schwer verseift, durch rauchende Salzsäure bei 120°.

Durch Eintragen von (rohem) Naphtonitril in ein kaltes Gemisch von 1 V petersäure (spec. Gew. = 1,48) und 4 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33), Erhit Lösung und Fällen mit Wasser erhielt GRAEFF (*B.* 14, 1063) ein Gemisch einer naphtoësäure (sublimirt in feinen, gelben Nädelchen; schmilzt wenig über 20 dreier Nitronaphtonitrile. Letztere konnten durch Aether getrennt werden. Aether am schwersten lösliche Antheil bestand aus dem Nitril der β-Nitro-α-N säure, dann folgte ein bei 148—149° und endlich ein bei 100° (?) schmelzendes Nit tonitril.

Nach WELKOW (*B.* 2, 407) soll durch Nitriren von α-Naphtonitril ein schmelzendes und aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirendes Nitronaph entstehen.

Amidonaphtoësäurenitril $C_{11}H_8N_2 = C_{10}H_6(NH_2).CN$. *Bildung.* Durch Re von $C_{10}H_6(NO_2).CN$ (WELKOW). — $C_{11}H_8N_2.HCl$.

Thionaphtoësäureamid $C_{11}H_9NS = C_{10}H_7.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Bel von Naphtylcyanid $C_{10}H_7.CN$ mit Schwefelammonium (HOFMANN, *B.* 1, 40). — K Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Naphtoësulfonsäuren $C_{11}H_8SO_5 = CO_2H.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Beim Ei von Naphtoësäure in rauchende Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung auf entstehen drei Sulfonsäuren, welche man durch Darstellung der Baryumsalze Erst krystallisirt das Salz der β-Säure, dann jenes der α-Säure. Die Mutterlaug man in 2 gleiche Theile, fällt aus dem einen Theil genau allen Baryt durch H_2S giebt dann den andern Theil hinzu. Es scheidet sich nun das saure Baryums γ-Säure aus (STUMPF, *A.* 188, 1).

1. α-(αα-)Sulfonsäure. Entsteht in gröfserer Menge als die anderen Säure TERSHALL, *A*, 168, 119). Krystallisirt im Exsiccator in Prismen oder Nadeln leicht löslich in Wasser; nicht zerfliefslich. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. beim Schmelzen mit Kali α-Oxynaphtoësäure. — $K_2.C_{11}H_6SO_5 + 2H_2O$. Dünne Taf

Ca.Ā + $3H_2O$. Dünne Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser (B.). — Ba.Ā + $4H_2O$. **akline** Krystalle; ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2$ H_2O. Prismen, in Wasser viel löslicher als das neutrale Salz (S.).

β-(αβ-)Säure. Krystallinische Masse. In Wasser noch leichter löslich als die **äure.** Schmilzt unter Zersetzung bei 218—222°. Giebt beim Schmelzen mit Kali **oxynaphtoësäure.** — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + 3^1/_2H_2O$. Dicke Nadeln. Ziemlich schwer löslich in **ser,** aber leichter als das Salz der α-Säure. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 4H_2O$. Warzenförmige **gate.** In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz.

γ-(αβ-)Säure. Kleine Nadeln; leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 182—185°; **etzt** sich bei 187°. Giebt beim Schmelzen mit Kali γ-Oxynaphtoësäure. — $K_2.C_{11}H_6SO_5$. **ln** (aus absol. Alkohol). Zerfliefslich. — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinische Masse; **lich** leicht löslich in Wasser). — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + H_2O$. Kleine Warzen (aus heifsem **ser).** Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem.

-Naphtoësäure (Isonaphtoësäure) $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7.CO_2H$. (MERZ, MÜHL**SER,** *Z.* 1869, 70; VIETH, *A.* 180, 305.) *Bildung.* Bei längerem Kochen von Methyl**talin** $C_{11}H_{10}$ mit conc. Salpetersäure (CIAMICIAN, *B.* 11, 272). — *Darstellung.* Man **llirt** β-naphtalinsulfonsaures Natrium mit gelbem Blutlaugensalz und kocht das Destillat mit **olischer** Kalilauge. Die freie Säure wird an Kalk gebunden, das Calciumsalz umkrystal- **und** durch HCl zerlegt (VIETH). — Breite, seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). **nelzp.:** 182° (184° cor.); destillirt oberhalb 300° (M., M.). Wenig löslich in heifsem **ser** und Ligroïn, fast gar nicht in der Kälte; leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt Glühen mit $Ba(OH)_2$ in CO_2 und Naphtalin. — Die Salze sind meist wenig löslich **Vasser.** — $Na.C_{11}H_7O_2 + ^1/_2H_2O$. Kleine Täfelchen; äufserst leicht löslich in Wasser, leicht **lkohol** (V.). — K.Ā + $^1/_2H_2O$. Grofse Blättchen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (V.). — $_2 + 5H_2O$. Pulver; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol (V.). — $_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Löslich in 1800 Thln. Wasser von (M., M.). — $Ba.Ā_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löslich in 1400 Thln. Wasser von 15° (M., M.) — . Flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (V).

Methylester $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3.C_{11}H_7O_2$. Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 77°; **ep.:** 290°. Leicht löslich in Holzgeist, Benzol u. s. w. (VIETH).

Aethylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5.C_{11}H_7O_2$. Flüssig. Erstarrt in der Kälte blätterig **schmilzt** bei Blutwärme. Siedep.: 308—309° (V.).

Chlorid $C_{11}H_7O.Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 43°; Siedep.: 304—306° (VIETH).

Anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{11}H_7O)_2O$. Zu Blättchen verwachsene Nadeln (aus Aether). **nelzp.:** 133—134°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Aether, wenig in kaltem, **t** in heifsem Benzol (HAUSAMANN, *B.* 9, 1515).

αβ-Anhydrid $C_{22}H_{14}O_3$. *Darstellung.* Aus α-Naphtoylchlorid und β-Kaliumnaphtoat **USAMANN).** — Feine Nadeln. Schmelzp.: 126°.

Amid $C_{11}H_9NO = C_{11}H_7O.NH_2$. Täfelchen. Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in kaltem **ser,** Alkohol u. s. w.; destillirt unzersetzt (VIETH).

Naphtoylharnstoff $C_{12}H_{10}N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_{11}H_7O$. *Darstellung.* Aus Naphtoyl**id** $C_{11}H_7OCl$ und Harnstoff (VIETH). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 215°. **lich** schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Anilid $C_{17}H_{13}NO = C_{11}H_7O.NH.C_6H_5$. Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: . Leicht löslich in Akohol und in warmem Chloroform oder Benzol, schwerer in **ser** (VIETH).

p-Toluid $C_{18}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH.C_7H_7$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und p-Toluidin **TH).** — Nadeln. Schmelzp.: 191°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in **ser** und Benzol.

α-Naphtalid $C_{21}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH.C_{10}H_7$. Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 157°. **nlich** leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol (VIETH).

Nitril $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.CN$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66,5°; Siedep.: —305° (cor.) (MERZ, MÜHLHÄUSER). Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht **eifsem** Ligroïn. In Alkohol schwerer löslich als das α-Nitril (WELKOW, *B.* 2, 407).

Bromnaphtoësäure $C_{11}H_7BrO_2 = C_{10}H_6Br.CO_2H$. *Darstellung.* Aus β-Naphtoësäure Brom, wie bei Brom-α-Naphtoësäure (HAUSAMANN, *B.* 9, 1518). — Körner. Subli- in Nadeln. Schmelzp.: 256°. Kaum löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in **em** Alkohol, Aether und Eisessig. — $K.C_{11}H_6BrO_2 + 2^1/_2H_2O$. Amorph. — $Ca.Ā_2 + 3H_2O$. **ser;** löslich in 5000 Thln. Wasser bei 20°. — $Ba.Ā_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 4300 . Wasser bei 21°. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Nitril $C_{11}H_6BrN = C_{10}H_6Br.CN$. *Darstellung.* Durch Bromiren von β-$C_{10}H_7.CN$. —

Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Ben wenig in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig (HAUSAMANN).

Tribromnaphtoësäure $C_{11}H_5Br_3O_2 = C_{10}H_4Br_3.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhi von β-Naphtoësäure mit jodhaltigem Brom, zuletzt auf 350° (HAUSAMANN). — Feine Nad Schmelzp.: 269—270°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eise — Die Alkalisalze krystallisiren in Blättchen; sie sind fast unlöslich in kaltem Wa und schwer löslich in heifsem. — $Ba.(C_{11}H_4Br_3O_2)_2$. Pulver, unlöslich in Wasser.

Tetrabromnaphtoësäure $C_{11}H_4Br_4O_2 = C_{10}H_3Br_4.CO_2H$. *Darstellung.* Wie Trib naphtoësäure, unter Anwendung von 4—5 Mol. Brom (HAUSAMANN). — Körnige Krys (aus Eisessig). Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in feinen Nadeln. Schme 259—260°. — $Ba(C_{11}H_3Br_4O_2)_2$ (bei 120°). Unlösliches Pulver.

Nitronaphtoësäure $C_{11}H_7NO_4 = C_{10}H_6(NO_2).CO_2H$. Bei der Nitrirung von β-Naph säure entstehen 2 Mononitrosäuren, die man durch Alkohol und Aether trennt. In b Lösungsmitteln ist die β-Säure weniger löslich (EKSTRAND, *B.* 12, 1394; vgl. KÜC MEISTER, *B.* 3, 741).

1. α-Säure. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Ae Benzol, Eisessig und in warmem Alkohol. Schmelzp.: 220°. — $Ca(C_{11}H_6NO_4)_2$ (bei 1 Kleine Nadeln. Löslich in 388 Thln. kaltem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{11}N_2O_4 = C_2H_5.C_{11}H_6N_2O_4$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schme 82°. (EKSTRAND).

2. β-Säure. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 280°. Schwer löslich in warmem Al und Eisessig (EKSTRAND). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 140°). Kleine Blätter, Löslich in 930 Thln. k Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_2H_5.C_{11}H_6NO_4$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schm 107° (E.).

Nitronaphtoësäurenitril $C_{11}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2)CN$. *Darstellung.* Durch Ni von β-Naphtylcyanid (WELKOW, *B.* 2, 408). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol).

Amidonaphtoësäureanhydrid (?) $C_{22}H_{16}N_2O_2 = NH_2.C_{10}H_6.CO.CO.C_{10}H_6.NH_2$. *dung.* Beim Behandeln von (α oder β?) Nitro-β-Naphtoësäure mit Zinn und Sal (RAKOWSKY, *B.* 5, 1020). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. mirbar. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in abso Alkohol und Aether. Indifferent. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl.

Azonaphtoësäure $C_{22}H_{14}N_2O_4 = (CO_2H.C_{10}H_6.N)_2$. *Bildung.* Beim Ein von H_2S in eine heifse, ammoniakalische Lösung von (welcher?) Nitro-β-Naphtoë (RAKOWSKY, *B.* 5, 1022).

Naphtimidoäther $C_{10}H_7.C(NH)OR$. **Aethyläther** $C_{13}H_{13}NO = C_{10}H_7.C(NH)O$ *Bildung.* Man erhält die salzsaure Verbindung dieses Aethers durch Einleiten von H eine Lösung von 2 Thln. β-$C_{10}H_7.CN$ in 1 Thl. Weingeist (KLEIN, PINNER, *B.* 11, — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen glatt in C_2H_5Cl und Naphtoë $C_{11}H_7O.NH_2$. — Ammoniak scheidet aus dem salzsauren Salz den freien Naphtim äthyläther ab. Derselbe ist flüssig und krystallisirt nur nach monatelangem St Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Salzsaurer Naphtimidoisobutyläther $C_{15}H_{17}NO.HCl = C_{10}H_7.C(NH)OC_4H_9$ *Bildung.* Aus $C_{10}H_7.CN$, Isobutylalkohol und HCl (KLEIN, PINNER). — Krystal Der freie Naphtimidoisobutyläther krystallisirt aus Aether in langen Na Schmelzp.: 38°.

Naphtimidoacetat $C_{13}H_{11}NO_2 = C_{10}H_7.C(NH).C_2H_3O_2$. Beim Kochen von Na midoäthyläther mit Essigsäureanhydrid. $C_{11}H_7(NH).OC_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = C_{13}H_{11}$ $+ C_2H_5.C_2H_3O_2$ (KLEIN, PINNER). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 150—15

Naphtenylamidin $C_{11}H_{10}N_2 = C_{10}H_6.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Das salzsaure entsteht bei längerem Degiriren von salzsaurem Naphtimidoäthyläther mit alkoholis Ammoniak bei 50—60° (KLEIN, PINNER, *B.* 11, 1486). — Das freie Diamin erhält durch Zerlegen des salzsauren Salzes mit Natronlauge. Es scheidet sich ölförmig al krystallisirt im Vacuum zu einer warzenförmigen Masse. — $C_{11}H_{10}N_2.HCl$. Perlm glänzende Nadeln. Schmelzp.: 224—226°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Naphtoësulfonsäuren $C_{11}H_8SO_5 = SO_3H.C_{10}H_6.CO_2H$. 1. α(βα-)Säure. *stellung.* Man löst β-Naphtoësäure in erwärmter, rauchender Schwefelsäure und führt die dete Sulfonsäure in das saure Baryumsalz über (BATTERSHALL, *A.* 168, 123; STUMPF, *A.* 18 — Krystallinische Masse. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 229—230°. Gieb Schmelzen mit Kali Oxy-β-Naphtoësäure. — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + H_2O$. Monokline oder t Krystalle (B.). Krystallisirt mit $6\frac{1}{2}H_2O$ in langen Nadeln (S.). — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 6\frac{1}{2}$ Lange Nadeln oder Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in h

β-Säure. *Bildung*. Entsteht, in kleiner Menge, neben der α-Sulfonsäure (STUMPF). $Ba.C_{11}H_6SO_5 + 2H_2O$. Scheidet sich in Häuten ab; ist in Wasser schwerer löslich als das re Salz. — Das saure Baryumsalz krystallisirt in Prismen und ist erheblich löslicher als saure Baryumsalz der α-Sulfonsäure.

CVI. Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$.

Die Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ können aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} in derselben ise dargestellt werden, wie die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}. s Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$ entsteht, durch Einführung von CO_2, Diphenylcarbonsäure $H_{10}O_2$. Die Alkylderivate des Diphenyls liefern, bei der Oxydation, Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$. mer entstehen diese Säuren durch Sauerstoffentziehung (vermittelst HJ) aus den Säuren $H_{2n-16}O_3$, $C_{11}H_{18}O_3$ und durch Anlagerung von Wasserstoff an die Säuren $C_nH_{2n-18}O_2$. — der Phenylbromessigsäure kann (durch Behandeln mit Benzol oder Toluol u. s. w. und kstaub) das Brom gegen ein Radikal C_nH_{2n-7} ausgetauscht werden. $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ $C_6H_6 = (C_6H_5)_2.CH.CO_2H + HCl$.

Eine allgemeine Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ beruht auf dem Zusammenngen von Brenztraubensäure mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Vitriolöl, bei derer Temperatur. $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6 = C_{15}H_{14}O_2 + H_2O$.

Säuren $C_{13}H_{10}O_2$.

1. **o-Diphenylcarbonsäure** (Phenylbenzoësäure) $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. im Schmelzen von Diphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$ mit Kali (FITTIG, OSTERMAIER, *A*. 166, 1). — *Darstellung*. Man trägt in schmelzendes Kali, bei möglichst niederer Temperatur, phenylenketon ein und erhitzt, bis die Masse mattroth geworden ist. Dann wird die Schmelze t HCl zerlegt und die freie Säure an Baryt gebunden (SCHMITZ, *A*. 193, 120). — Kleine ädelchen (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in kaltem Wasser, wer löslich in heißem, leicht in heißem Alkohol. Das Calciumsalz zerfällt beim ihen mit $Ca(OH)_2$ in CO_2, Diphenyl und Diphenylenketon. Wird von verd. Salpeterre nicht angegriffen. Verbrennt, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, vollständig zu O_2 und H_2O. Beim Schmelzen mit Kali entstehen CO_2 und Diphenyl.

Salze: SCHMITZ. — $K.C_{13}H_9O_2 + H_2O$. Kleine Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, t unlöslich in mäßig concentrirter Kalilauge. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Krystalle, ziemh schwer löslich in Wasser. Giebt bei der trocknen Destillation Diphenylenketon und nur r wenig Diphenyl (F., O.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. ystallisirt aus der Lösung in lauwarmem Wasser in wasserhellen Nadeln.

Aethylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_5.C_{13}H_9O_2$. *Darstellung*. Aus der Säure mit Alkohol d HCl (SCHMITZ). — Dickes Oel. Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 300—305°. Leicht lich in Alkohol und Aether.

Nitrodiphenylcarbonsäure $C_{13}H_9(NO_2)O_2$. *Darstellung*. Durch Eintragen von phenylcarbonsäure in rauchende Salpetersäure (SCHMITZ). — Monokline Krystalle (aus lkohol). Schmelzp.: 221—222°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem lkohol. — $Ca(C_{13}H_8NO_4)_2$. Kleine Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen, icht löslich in Wasser.

2. **m-Diphenylcarbonsäure** (?) $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Bei der Oxydation von oldiphenylbenzol mit CrO_3 und Essigsäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A*. 203, 132). — Kleine lättchen. Schmelzp.: 160°. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. adeln; leicht löslich in Wasser.

3. **p-Diphenylcarbonsäure** $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Das Nitril dieser Säure steht beim Erhitzen von diphenylsulfonsaurem Kalium $C_6H_5.C_6H_4.SO_3K$ mit KCN DOEBNER, *A*. 172, 111). Die Säure entsteht bei der Oxydation von p-Diphenylbenzol $H_4(C_6H_5)_2$ (SCHULTZ, 174, 213) oder von Phenyltolyl $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$ (CARNELLY, *B*. 8, 67). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218—219° (D.); 216—217° (S.). Fast slöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol und ether. Sublimirt leicht in Nadeln. Zerfällt beim Glühen mit CaO in CO_2 und Diphenyl. iebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Terephtalsäure.

Salze: DÖBNER. — Die Salze sind meist schwer oder unlöslich in Wasser. — $g(C_{13}H_9O_2)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen, sehr schwer lich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem sser und daraus in dünnen Blättchen krystallisirend.

Aethylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_5.C_{13}H_9O_2$. Große Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: °. Leicht löslich in Alkohol (DOEBNER).

Nitril $C_{13}H_9N = C_{12}H_9.CN$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85° (Do... Unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Säuren $C_{14}H_{12}O_2$.

1. **Diphenylessigsäure** $(C_6H_5)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von B... säure $(C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 150° (Je... 155, 84). Beim Behandeln eines Gemenges von 1 Thl. Phenylbromessigsäure (CHBr.CO_2H und 2 Thln. Benzol mit Zinkstaub (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 12... hierbei erhaltene Säure wird zunächst an Baryt gebunden und dann in den Aeth... übergeführt. Das Nitril entsteht beim Erhitzen von Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2$... mit Cyanquecksilber auf 165° (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 590). — Nadeln (aus W... Schmelzp.: 145—146° (J.); 148° (F., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leic... heifsem, in Aether, Alkohol und Chloroform. Wird von Chromsäuregemisch lang... Benzophenon oxydirt. Brom, über erhitzte Diphenylessigsäure geleitet, erzeugt Dip... bromessigsäure $(C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$. Das Baryumsalz zerfällt beim Glühen mit N... kalk in CO_2 und Diphenylmethan. — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln: in h... Wasser kaum löslicher als in kaltem (S., Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löst sich le... heifsem Alkohol und krystallisirt aus der Lösung mit 2 Mol. Alkohol in monoklinen Kr... (S., Z.). — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Nadeln; schmilzt unter heifsem Wasser (S., Z.). — $Ag.\bar{A}$. ... Niederschlag, löslich in viel heifsem Wasser (S., Z.).

Aethylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_5.C_{14}H_{11}O_2$. Rektanguläre Säulen (aus Al... Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2 (SYMONS, ZINCKE...

Diphenylbromessigsäure $C_{14}H_{11}BrO_2 = (C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$. *Darstellung.* ... leitet Bromdampf, bei 150°, über Diphenylessigsäure (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 131). - ... fällt beim Kochen mit Wasser in HBr und Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$.

2. **o-Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Behand... o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ mit Natriumamalgam (ROTERING, *J.* 1875, 598). — Nadeln. Schmelzp.: 114°. Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser... in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiges Pulver; krystallis... wässrigem Alkohol mit $3^1/_2H_2O$ in langen Nadeln (ZINCKE, ROTERING, *B.* 9, 633). — B... $5^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag\bar{A}$. Flockiger, un... Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3.C_{14}H_{11}O_2$. Dicke Flüssigkeit (R.).

3. **p-Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydati... p-Benzyltoluol durch verd. Salpetersäure (ZINCKE, *A.* 161, 106). Bei der Redukti... Benzhydrylbenzoësäure $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ mit HJ (ZINCKE), von p-Benz... zoësäure mit HJ und Phosphor (GRAEBE, *B.* 8, 1054) oder mit Natriumamalgam ... RING, *J.* 1875, 599). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser); glänzende Blättche... Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 154—155° (ZINCKE). Sublimirt in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. ... bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoylbenzoësäure. Die Salze scheid... meist in Körnern oder Krusten ab (ZINCKE). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2$ (bei 150°). Krystall... Niederschlag. In Wasser leichter löslich als das Baryumsalz (Z.). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2.C$... Scheidet sich beim Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen Salzes ab (ROTERI... $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, schwieriger in kaltem und in ver... Alkohol. Leichter in Wasser löslich als benzoylbenzoësaures Baryum (Trennung der ... von der Benzoylbenzoësäure) (Z.). Krystallisirt mit $2H_2O$ in Blättchen (ROTERING). - ... Niederschlag, fast unlöslich in heifsem Wasser.

4. **p-Phenyltolylcarbonsäure** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Ox... von p-Ditolyl mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLY, *J.* 1877, 384). — Schmelzp.: 243... Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_{14}H_{11}O_2$.

5. **o-p-Phenyltolylcarbonsäure** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Ox... von flüssigem o-p-Ditolyl mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLY, *J.* 1877, 3... Schmelzp.: 176; 179—180° (C., *Soc.* 37, 707). Unlöslich in Wasser und in kaltem A... löslich in heifsem Alkohol. Geht bei der Oxydation in Terephtalsäure über.

3. Säuren $C_{15}H_{14}O_2$.

1. **Methyldiphenylessigsäure** (*α*-Diphenylpropionsäure) $(C_6H_5)_2.C(CH_3)$... *Bildung.* Beim Kochen von Acetophenonpinakolin $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$ (Schmelz... mit Chromsäuregemisch (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 1993). Beim Eintragen von ... in ein bei —10° bereitetes Gemisch von 1 Vol. Brenztraubensäure und 10 Vol. V... (BÖTTINGER, *B.* 14, 1595). $CH_3.CO.CO_2H + 2C_6H_6 = C_{15}H_{14}O_2 + H_2O$. — Far... artig verzweigte Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 173° (TH., Z.); destillirt ...

setzt oberhalb 300° (B.). Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, Toluol, in heifsem Alkohol und heifsem Eisessig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoësäure, CO_2 und Benzophenon. — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Gleicht dem Baryumsalz (H., Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus viel siedendem Wasser in langen Nadeln (TH., Z.). — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Der Methylester ist flüssig.

2. o-Dibenzylcarbonsäure $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ mit 6 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und $^1/_2$ Thl. rothem Phosphor auf 190° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1019). — Schiffförmige Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Unlöslich selbst in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schwache Säure. Das Silbersalz entwickelt in der Hitze Dibenzyl. — $Ag.C_{15}H_{13}O_2$. Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

3. Phenylbenzylessigsäure (Dibenzylcarboxylsäure) $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Chlorameisensäureäthylester mit Natriumamalgam (WÜRTZ, *A. Spl.* 8, 51). Die Säure erhält man beim Behandeln von Phenylzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_2$ mit Natriumamalgam (OGLIALORO, *J.* 1878, 821). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 84° (W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Stilben $C_{14}H_{12}$ und Dibenzyl $C_{14}H_{14}$. — Die Salze krystallisiren schwer (WÜRTZ). — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Scheidet sich in Häutchen ab. — $Pb.\bar{A}_2$. Käsiger Niederschlag; Schmelzp.: 146°. — Ag.Ā. Niederschlag.

4. p-Phenyltolylessigsäure $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).SO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben einer kleinen Menge o-Phenyltolylessigsäure, beim Behandeln eines Gemenges von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ und Toluol mit Zinkstaub (ZINCKE, *B.* 10, 996). — Dünne, gezackte Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in Ligroïn. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Phenyltolylketon und dann p-Benzoylbenzoësäure. Die Salze der Alkalien und Erden werden durch CO_2 theilweise zerlegt. — $Na.C_{15}H_{13}O_2 + 6H_2O$. — $K\bar{A} + 4H_2O$. Grofse, monokline Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schwer löslich in heifsem Wasser. — Das Bleisalz kann durch Fällung erhalten werden; es krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen Nadeln.

Der Methylester ist ein dickes Oel.

Aethylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_2H_5.C_{15}H_{13}O_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 34° (ZINCKE).

Amid $C_{15}H_{15}NO = C_{15}H_{13}O.NH_2$. Warzenförmig vereinigte, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (Z.).

5. Phenylbenzylessigsäure $C_6H_5.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Das Natriumsalz dieser Säure entsteht, neben α-toluylsaurem Natrium und u. a. Produkten, beim Erwärmen von α-toluylsaurem Benzylester mit Natrium (HODGKINSON, *Soc.* 37, 485). — Scheidet sich aus der wässrigen Lösung amorph aus, wandelt sich aber, nach mehrwöchentlichem Stehen, in feine Nadeln um. Schmelzp.: 120°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ca.(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung gummiartig ab. Wandelt sich mit der Zeit in Krystallwarzen um, die unter Wasser bei 90° schmelzen.

Säuren $C_{16}H_{16}O_2$.

1. Dibenzylessigsäure $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht, neben Benzylessigsäureester, wenn man das Reaktionsprodukt zwischen Essigäther und Natrium mit Benzylchlorid (schliefslich auf 200°) erhitzt. Die Hauptmenge des gebildeten Produktes siedet oberhalb 300° und besteht aus Dibenzylessigsäureester (SESEMANN, *B.* 6, 1086; MERZ, WEITH, *B.* 10, 759). — Prismatische Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 und Dibenzylmethan. — $Ca(C_{16}H_{15}O_2)_2 + H_2O$ (M., W.). — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag; schwer löslich in heifsem Wasser und daraus in feinen Nadeln krystallisirend (M., W.). — AgĀ. Flockiger, unlöslicher Niederschlag (M., W.).

2. Aethylbenzylbenzoësäure (Pyroamarsäure) $C_{16}H_{16}O_2$. *Bildung.* Amarsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Pyroamarsäure. $C_{48}H_{42}O_6 + 4KHO = 2H_2O + 2C_{16}H_{15}O_2.K + 2C_7H_5O_2.K + H_2$ (ZININ, *J.* 1877, 813). — Grofse, dicke, rhombische Platten oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 94°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Säure und ihre Salze schmecken sehr bitter. — $Ag.C_{16}H_{15}O_2$. Niederschlag.

3. Säure $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. **Carboxylphenyltolyltrichloräthan** $C_{16}H_{13}Cl_3O_2 = CH_3.C_6H_4.CH(CCl_3).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Ditolyltrichloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CCl_3$ mit Chromsäuregemisch (O. FISCHER, *B.* 7, 1192). — Tafel-

förmige Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Geht beim Kochen Alkalien in die Säure $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$ über. — Die Alkalisalze krystallisiren gut. Die S der Erden sind flockige, schwer lösliche Niederschläge.

5. Ditolylpropionsäure $C_{18}H_{18}O_2 = (CH_3.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim tragen von Toluol in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Vol. Benztraubensäure und Vol. Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1596). — Grofse, glänzende, monokline Würfel Aether oder Alkohol). Schmelzp.: 151—152°.

6. Isobutylbenzylbenzoësäure $C_{18}H_{20}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, Schmelzen von Isobutylamarsäure mit Kali. $C_{30}H_{50}O_6 + 4KOH = 2C_{18}H_{19}O_2.K + 2C_7H$ $+ 2H_2O + H_2$ (ZININ, *J.* 1877, 815). — Schiefe, rhombische Prismen (aus Alk Schmelzp.: 172°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Fast unlöslich in W leicht löslich in Aether; löslich in 6 Thln. siedendem Alkohol. — Das Calcium- Baryumsalz sind flockige Niederschläge. — $Ag.C_{18}H_{19}O_2$. Käsiger Niederschlag.

7. Diäthylphenylpropionsäure $C_{19}H_{22}O_4 = (C_2H_5.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aethylbenzol, Brenztraubensäure und Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1597). — Vier längliche Tafeln (aus wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 116°. Sehr leicht lösl $CHCl_3$ und Ligroïn.

8. Aethyloktoäthenylisopropylessigsäure $C_{23}H_{30}O_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, anderen Säuren und Ketonen, beim Ueberleiten von Kohlenoxyd, bei 160°, über ei menge von Natriumäthylat und Natriumisovalerianat (LOOS, *A.* 202, 325). — Dick Siedet oberhalb 360°.

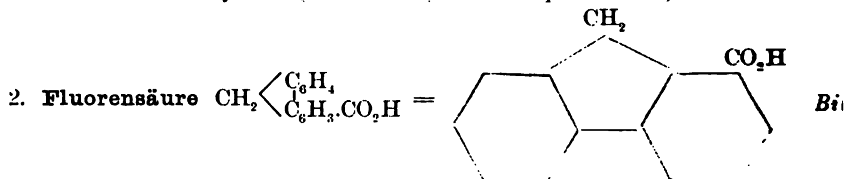
CVII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Säuren $C_{14}H_{10}O_2$.

1. **Diphenylenessigsäure** $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphe glykolsäure $C_{12}H_8.C(OH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor au (FRIEDLAENDER, *B.* 10, 536). — Kleine, undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schm 220—222°. Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Zerfällt bei längerem Erhitzen, für sich, glatt beim Glühen mit Natronkalk, in C Fluoren $C_{13}H_{10}$. — $Ag.C_{14}H_9O_2$. Leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_2H_5.C_{14}H_9O_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit und HCl. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (F.).

2. **Fluorensäure** $CH_2<\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_3.CO_2H\end{matrix} =$



Bi

Beim Behandeln von Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ mit Natriumamalgam (F LIEPMANN, *A.* 200, 13). — Kleine Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schm 245—246°. Sublimirt unzersetzt. Kaum löslich in siedendem Wasser, leicht in h Alkohol, weniger in kaltem. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Fluoren. von Chromsäuregemisch total verbrannt. Mit alkalischer Chamäleonlösung entste phenylenketoncarbonsäure. — $Ca(C_{14}H_9O_2)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Blättchen. Schwer löslich in kaltem

Aethylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_2H_5.C_{14}H_9O_2$. Lange Prismen. Schmelzp.: 53,5°. leicht löslich in heifsem Alkohol, viel weniger in kaltem (F., L.).

2. Phenylzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch stündiges Erhitzen von (16 Thln.) Benzaldehyd mit (26 Thln.) trocknem α-toluyls Natrium und (60 Thln.) Essigsäureanhydrid auf 150—160° (OGLIALORO, *J.* 1878, $C_7H_6O + C_6H_5.CH_2.CO_2Na + (C_2H_3O)_2O = C_{15}H_{12}O_2 + Na.C_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$. — lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Etwas löslich in l

reichlicher in warmem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Geht beim n mit Natriumamalgam im Phenylbenzylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$ über. — $Ba(C_{15}H_{11}O_2)_2$ Glänzende Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$ und $Ag.\bar{A}$ sind Niederschläge.

Aethylester ist flüssig.

n $C_{18}H_{18}O_2$.

äthylcarbobenzoësäure. *Bildung.* Entsteht, neben Toluylenhydrat, beim von Desoxybenzoïn mit alkoholischer Kalilauge. $3C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5 + 2C_2H_5.OH$ $l_{14}O$ (Toluylenhydrat) $+ C_{18}H_{18}O_2 + H_2O$ (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, *Darstellung.* Man erhitzt je 5 Thle. Desoxybenzoïn mit 1 Thl. KOH und 10 Thln. von 85 %) auf 150°, destillirt den Alkohol ab, zerlegt den Rückstand mit Essigsäure und rt die freie Säure aus Alkohol um (ZAGUMENNY, *A.* 184, 163). — Feine Nadeln ıer). Schmelzp.: 102°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich r und Eisessig, ziemlich in kochendem Weingeist, viel weniger in kaltem. beim Erhitzen mit Kali auf 200° in Benzoësäure und Diäthylbenzoësäure. $+ 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_{11}H_{14}O_2 + H_2$. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. sich bei 2-stündigem Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thln. ein braunes Oel um, das sich leicht in Weingeist löst. Aus dieser Lösung werden asser erst ein Harz und dann Krystalle $C_{18}H_{18}O_2$ abgeschieden, die bei 132° ı, sich in Weingeist ziemlich schwer lösen und daraus in kleinen Prismen krys- (L., S.). — $Ag.C_{18}H_{17}O_2$. Amorpher Niederschlag (Z.).

hylester $C_{20}H_{22}O_2 = C_2H_5.C_{18}H_{17}O_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jod-GUMENNY). — Flüssig.

itrodiäthylcarbobenzoësäure $C_{18}H_{16}(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen hl. Diäthylcarbobenzoësäure in 5 Thln. rauchende Salpetersäure bei 0° (ZAGUMENNY, 70). — Lange, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156°. 1 Thl. löst 26 Thln. siedendem Alkohol (von 95 %) auf. Liefert, beim Behandeln mit Zinn säure, ein gut krystallisirtes Zinnchlorürdoppelsalz des Diamidoderivates (?).

ensäure. *Bildung.* Entsteht, neben Dioxyretisten und einer Säure $C_{16}H_{16}O_3$, ıandeln von Reten $C_{18}H_{18}$ mit Chromsäuregemisch (EKSTRAND, *A.* 185, 111). t das Produkt mit Wasser, entzieht dem Niederschlage durch Soda die Säuren ınt diese durch Darstellung der Baryumsalze. Retensaures Baryum ist viel löslich als das Salz der Säure $C_{16}H_{16}O_3$. — Lange Nadeln (aus Alkohol).).: 222°. Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und — $Na.C_{18}H_{17}O_2$. Große Blätter; ziemlich leicht löslich in Wasser. — Das Baryum- l durch Fällung, aus verdünnten Lösungen, in kleinen Schuppen erhalten. Es ist schwer Wasser. — Das Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

: $C_{19}H_{20}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzyl- ton mit Natrium (MANN, *B.* 14, 1646). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 92,5°. Un- Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$.

pylcarbobenzoësäuren $C_{20}H_{22}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 5 Thln. nzoïn mit 11 Thln. einer Lösung von 1 Thl. KOH in 10 Thln. Normalpropyl- uf 150° (ZAGUMENNY, *A.* 184, 166). (Ein Gemenge von Isopropylalkohol und kt auf Desoxybenzoïn nicht ein — Z.) Das Reaktionsprodukt besteht aus 2 n Säuren, die sich durch ungleiche Löslichkeit in Alkohol und Aether unter-

äure. Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 139°. 1 Thl. löst sich in 5 Thln. sieden- hols (von 95 %).

itrosäure $C_{20}H_{20}(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen der α-Säure in kalter r Salpetersäure. — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. 1 Thl. in 40 Thln. siedendem Alkohol (von 95 %), sehr wenig im kaltem.

äure. Oktaëdrische Krystalle. Schmelzp.: 90°. Löslich in ½ Thl. siedenden (von 95 %). In kaltem Aether viel leichter löslich als die α-Modifikation. Ver- m Nitriren.

butylcarbobenzoësäure $C_{22}H_{26}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Tolyulenhydrat, itzen von Desoxybenzoïn mit Kali und Isobutylalkohol (ZAGUMENNY, *A.* 184, Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 148°. 1 Thl. löst sich in 20 Thln. siedenden von 95 %.

amylcarbobenzoësäure $C_{24}H_{30}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Desoxybenzoïn

Alkohols, klar bleibt, fügt Zinkstaub hinzu und erhitzt einige Zeit zum Sieden. Die ver und filtrirte Flüssigkeit fällt man mit Säure. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155 (B.); 150° (PECHMANN, *B.* 14, 1866). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aethe Eisessig. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimiren. Zerfällt Schmelzen mit Barythydrat in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von CrO_3 und säure leicht zu Diphenylphtalid oxydirt.

Dichlortriphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{14}Cl_2O_2 = (C_6H_4Cl)_2.CH(C_6H_4.C$ *Bildung.* Durch Kochen von Dichlordiphenylphtalid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$ mit alkoho Natronlauge und Reduktion der gebildeten Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure $C_{20}H$ mit Zinkstaub und Natronlauge (BAEYER, *A.* 202, 84). — Sechsseitige Täfelche absolutem Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. In kleinen Mengen unzersetzt desti Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton. Wird von Chromsäuregemisch zu D phenyloxanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$ oxydirt.

Tetramethyldiamido-Triphenylmethancarbonsäure (Dimethylanilinph $C_{24}H_{26}N_2O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von methyldiamidodiphtalid $C_{24}H_{24}N_2O_2$ (s. Triphenylcarbinolcarbonsäure $C_{20}H_{16}O_3$) mi säure und Zinkstaub (O. FISCHER, *A.* 206, 101). — Krystallinische Körner oder Bl (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in l ziemlich schwer in Alkohol. Löslich in verdünnten Alkalien und Säuren; in w Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. Liefert beim Erhitzen mit trocknem Baryt Tetramethyldiamidotriphenylmethan (empfindliche Reaktion). — $C_{24}H_{26}N_2O_2.2HC$ Fast farbloser Niederschlag (F., *B.* 10, 953). — Pikrat $C_{24}H_{26}N_2O_2.C_6H_2(NO_2)_3O$. Fäl Vermischen der ätherischen Lösungen der Base und Pikrinsäure als ein hellgelber Niedersch

2. Phenylditolylessigsäure $C_{22}H_{20}O_2 = \frac{C_6H_5}{(CH_3.C_6H_4)_2}>C.CO_2H$ (?). *Bildung.* Kochen von β-Phenyltolylpinakolin $(C_6H_5).C(C_7H_7)_2.CO.C_6H_5$ mit CrO_3 und Es (THÖRNER, *A.* 189, 123). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 78—83°. Nicht subl Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Wird Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt. Die Salze sind meist unlöslich in und gallertartig.

Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff.

CXI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ entsprechen, im Allgemeinen, den Oxysäuren C_nH_2 Fettreihe; sie enthalten, aufser der Carboxylgruppe, noch eine Hydroxylgruppe, daher ebenfalls als einbasisch-zweiatomige Säuren zu bezeichnen. Der Wasserre kann im aromatischen Kern oder in der Seitenkette enthalten sein. Säuren der Art sind als Phenolsäuren, Säuren der zweiten Art als Alkoholsäuren zu bez





Die Phenolsäuren entstehen: 1) Durch Behandeln der Amidosäuren C_nH mit salpetriger Säure: $NH_2.C_6H_4.CO_2H + H_2O = NH_3 + OH.C_6H_4.CO_2H$ und $NHO_2 = 2H_2O + N_2$.

2) Durch Schmelzen von Sulfonsäuren der aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit $SO_3H.C_6H_4.CO_2H + 4KOH = K_2SO_3 + KO.C_6H_4.CO_2K + 3H_2O$.

3) Durch Schmelzen der Homologen des Phenols mit überschüssigem Kali: $CH_3.C$ $+ 2KOH = CO_2K.C_6H_4.OK + H_6$.

Enthält das Phenol mehrere Seitenketten, so wird hierbei gewöhnlich d Hydroxyl benachbarte Alkoholradikal oxydirt (JACOBSEN, *A.* 195, 282). $C_6H_3(CH_3)(OH)$ $+ 2KOH = C_6H_3(CO_2K)(OK)H(CH_3) + H_6$.

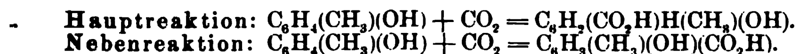
4) Durch Einleiten von Kohlensäure in ein erhitztes und mit Natrium ve Phenol $C_nH_{2n-6}O$ (KOLBE). $C_6H_5(OH) + Na + CO_2 = OH.C_6H_4.CO_2Na + H$.

Dieselbe Reaktion erfolgt wenn man das Natronsalz des Phenols im Kohle strome auf 180° erhitzt (KOLBE):



Die Kohlensäure tritt hierbei jedesmal neben die Hydroxylgruppe, d. h. es entste *o*-Oxysäure.

Die Einführung von CO_2 in Phenole kann auch geschehen durch Erhitzen der ole mit Perchlormethan und alkoholischem Kali auf 100° (TIEMANN, REIMER, *B.* 85). $C_6H_5(OH) + CCl_4 + 6KOH = KO.C_6H_4.CO_2K + 4KCl + 4H_2O$. Hierbei be- sich aber die Kohlensäure vorzugsweise in die Para-Stellung zum Hydroxyl und n untergeordnetem Masse auch in die Ortho-Stellung.



$$\text{Hauptreaktion: } C_6H_4(CH_3)(OH) + CO_2 = C_6H_3(CO_2H)H(CH_3)(OH).$$
$$\text{Nebenreaktion: } C_6H_4(CH_3)(OH) + CO_2 = C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2H).$$

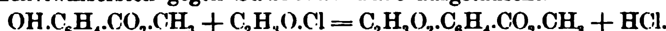
e p-Stelle im Phenol bereits besetzt, so kann natürlich nur eine o-Säure entstehen: $(CH_3)H_2(OH) + CO_2 = C_6H_2(CH_3)H(CO_2H)(OH)$.

Die Phenolsäuren verhalten sich gegen kohlensaure Salze wie einbasische Säuren, d. h. nnen durch Neutralisiren mit Carbonaten nur Salze $OH.C_nH_{2n-8}.CO_2Me$ dargestellt en. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe (im Kerne) wird — ganz wie bei den olen — nur durch kräftige, freie Basen (Alkalien, Erden) gegen Metalle ausgewechselt. entstandenen zweibasischen Salze werden durch CO_2 zerlegt. Die zweibasischen der Erden sind meist sehr wenig löslich in Wasser.

Durch Säuren (HCl, HJ) wird die Hydroxylgruppe im Kern nicht angegriffen. st PCl_5 tauscht nicht immer leicht das Hydroxyl gegen Chlor aus. Durch Glühen Baryt (BaO) zerfallen die Phenolsäuren in CO_2 und Phenol. Die o- und p-Oxy- n erleiden diese Umwandlung viel leichter als die m-Oxysäuren und meist schon raschee, starkes Erhitzen für sich. Auch durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220° en die o- und p-Phenolsäuren in CO_2 und Phenole zerlegt. Befindet sich aber das oxyl zum Carboxyl in der m-Stellung, so wird durch HCl keine Spaltung bewirkt. Wie in dem Verhalten gegen Basen, Säuren und PCl_5 so ähneln die Oxysäuren den olen auch in dem Vermögen Substitutionsprodukte zu bilden. Während die aroma- en Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, $C_nH_{2n-10}O_2$ nur von rauchender Salpetersäure nitrirt werden, gt es bei den Oxysäuren dieselben mit schwacher Salpetersäure zu erwärmen. entlich die o-Oxysäuren und auch die p-Oxysäuren nitriren sich sehr leicht. Ebenso t gelingt das Chloriren und Bromiren, bei der Salicylsäure z. B. schon durch ein- es Einleiten von Chlor in die Schwefelkohlenstofflösung der Säure.

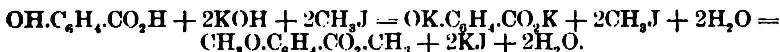
Die o-Oxysäuren unterscheiden sich von den isomeren m- und p-Oxysäuren durch e auffallende Eigenschaften. Sie lösen sich nämlich leicht in kaltem Chloroform p-Säuren nicht), verflüchtigen sich leicht mit Wasserdämpfen und werden, in eriger Lösung, selbst bei großer Verdünnung, durch Eisenchlorid violett oder blau rbt. Ist in den o-Oxysäuren der Phenolwasserstoff durch Alkohol- oder Säureradikale reten (z. B. $CH_3O.C_6H_4.CO_2H$) so bleibt die Färbung durch Eisenchlorid aus.

Durch Behandeln der Oxysäuren (oder ihrer Salze und Ester) mit Säurechloriden der Phenolwasserstoff gegen Säureradikale ausgetauscht.



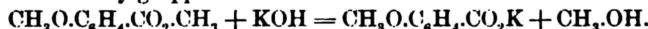
$$OH.C_6H_4.CO_2.CH_3 + C_2H_3O.Cl = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2.CH_3 + HCl.$$

lien zerlegen diese Säureverbindungen in ihre Componenten. Die alkylirten Oxy- en erhält man durch Erwärmen der Säuren mit (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) yljodür.



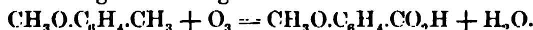
$$OH.C_6H_4.CO_2H + 2KOH + 2CH_3J = OK.C_6H_4.CO_2K + 2CH_3J + 2H_2O =$$
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + 2KJ + 2H_2O.$$

entstandenen Aethersäureester scheiden, beim Kochen mit Alkalien, nur die an boxyl gebundene Alkylgruppe ab:



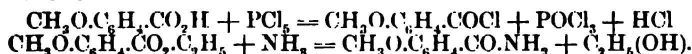
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + KOH = CH_3O.C_6H_4.CO_2K + CH_3.OH.$$

elben Aethersäuren können durch Oxydation von Phenoläthern (mit einer Kohlenstoff- nkette) mit Chromsäuregemisch dargestellt werden.



$$CH_3O.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

Das den Phenolwasserstoff ersetzende Alkoholradikal wird außerordentlich fest ge- en. Weder durch Kochen mit Kali, noch durch PCl_5, gelingt es dasselbe auszu- iden. Die Aethersäuren verhalten sich, fast in allen Reaktionen, durchaus wie sehr ndige, einbasische Säuren. Enthalten sie ein kohlenstoffarmes Alkyl(CH_3,C_2H_5 ...), nd sie unzersetzt destillirbar.



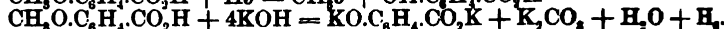
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + PCl_5 = CH_3O.C_6H_4.COCl + POCl_3 + HCl$$
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2 + C_2H_5(OH).$$

n Glühen mit Baryt zerfallen die Aethersäuren in CO_2 und einen Phenoläther.

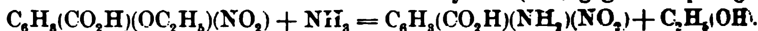


$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H = CO_2 + CH_3O.C_6H_5.$$

durch Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure (im Rohr) oder durch Schmelzen mit kali kann das Alkoholradikal eliminirt werden.


$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + HJ = CH_3J + OH.C_6H_4.CO_2H$$

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + 4KOH = KO.C_6H_4.CO_2K + K_2CO_3 + H_2O + H_2.$$

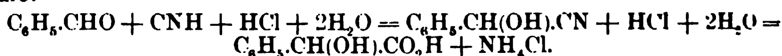
Die nitrirten Aethersäuren zeigen nicht die gleiche Beständigkeit. Erhitzt sie mit conc. Ammoniak auf 150° so wird der Alkylrest (RO) gegen NH_2 ausgewe


$$C_6H_3(CO_2H)(OC_2H_5)(NO_2) + NH_3 = C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(NO_2) + C_2H_5(OH).$$

Befindet sich die Nitrogruppe neben der Alkylgruppe, so erfolgt die Einwirkung lich leichter und ist der Alkylrest gar von zwei Nitrogruppen umgeben (wie in d nitroanissäure), so genügt ein blofses Aufkochen mit Ammoniak um die Alkyl auszuscheiden.


$$C_6H(CO_2H)H(NO_2)(OCH_3)(NO_2) + NH_3 = C_6H(CO_2H)H(NO_2)(NH_2)(NO_2) + CH_3($$

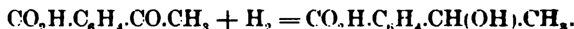
Die Alkoholsäuren nähern sich, was Bildungsweise und Verhalten betrifft den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ der Fettreihe. Sie entstehen durch Behandeln der entsp den Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit Alkalien oder Silberoxyd auch durch blofses Kochen mit Wasser. $CH_2Br.C_6H_4.CO_2H + H_2O = CH_2(OH)$ CO_2H. Sie entstehen ferner beim Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ mit Blausäu Salzsäure:


$$C_6H_5.CHO + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CN + HCl + 2H_2O =$$
$$C_6H_5.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl.$$

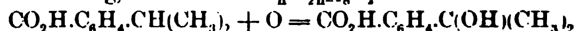
Dieselbe Reaktion ist auch mit einem Keton durchgeführt worden.


$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H + NI$$

Die Ketonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ gehen, beim Behandeln mit Natriumamalgam, i säuren über:

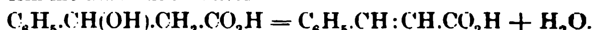

$$CO_2H.C_6H_4.CO.CH_3 + H_2 = CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_3.$$

Endlich ist als eigenthümlich noch die Bildung einer Oxysäure durch Oxydati alkalischer Chamäleonlösung) einer Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ zu erwähnen.


$$CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3)_2 + O = CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$$

Es lagert sich also Sauerstoff direkt an das eine — an tertiär gebundenem Kol befindliche — Wasserstoffatom an. Vielleicht gelingt die gleiche Reaktion i Fällen, wo ein solches einzelnes Wasserstoffatom $\equiv CH$ in der Seitenkette vorhan

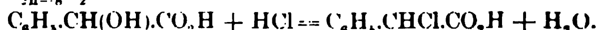
Die Alkoholsäuren unterscheiden sich von den Phenolsäuren durch eine gröfs lichkeit in Wasser, durch Nichtflüchtigkeit und eine viel geringere Beständigk Hydroxylgruppe tritt sehr leicht aus. Die β-Phenylmilchsäure zerfällt, z. B. b hitzen, leicht in Zimmtsäure und Wasser:


$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H = C_6H_5.CH:CH.CO_2H + H_2O.$$

Die α-Phenylmilchsäure zerfällt in α-Toluylsäurealdehyd und Ameisensäure:


$$C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H = C_6H_5.CH_2.CHO + CH_2O_2.$$

Die Alkoholsäuren verbinden sich leicht mit conc. Salzsäure, HBr u. s. w. zu s irten Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$:


$$C_6H_5.CH(OH).CO_2H + HCl = C_6H_5.CHCl.CO_2H + H_2O.$$

Die Alkoholsäuren sind durchaus einbasisch; ihre Salze werden nur durch Ve des Wasserstoffes in der Carboxylgruppe gebildet. Auch bei den Alkoholsäuren Laktonbildung vor. Die betreffenden Säuren halten stets die Gruppe $\begin{matrix}C.C\\ \dot{O}-C\end{matrix}$ o-Stellung ist nur sekundär von Bedeutung (FITTIG, *A.* 208, 118).

1. Säuren $C_7H_6O_3 = OH.C_6H_4.CO_2H$.

1. o-**Oxybenzoësäure** (Salicylsäure). *Vorkommen.* In den Blüthen von ulmaria (LÖWIG, WEIDMANN, *P.* 46, 83). Das Gaultheriaöl (Wintergrünöl), das Blüthen von Gaultheria procumbens bereitet wird, besteht aus salicylsaurem Meth und wenig eines Terpens (CAHOURS, *A.* 48, 60). Das ätherische Oel aus Ga punctata und aus G. leucocarpa besteht aus fast reinem Salicylsäuremethylester (K *B.* 12, 246). — *Bildung.* Bei der Oxydation des Salicylalkohols (Saligenin) und aldehydes; beim Schmelzen mit Kali von: Salicin (GERHARDT, *A.* 45, 21), C (DELALANDE, *A.* 45, 336), Indigo (CAHOURS, *A.* 52, 343), o-Kresol (BARTH, *A.* 15 o-Toluolsulfonsäure (WOLKOW, *Z.* 1870, 326), p-Chlortoluol-α-Sulfonsäure (VOGT, NINGER, *A.* 165, 362), m-Brombenzoësäure (HÜBNER, *A.* 162, 71). Bei der Dest von benzoësaurem Kupfer (ETTLING, *A.* 53, 83) oder auch beim Erhitzen dieses mit 3 Thln. Wasser auf 180 (SMITH, *Am.* 2, 338). Beim Einleiten von salp Säure in eine wässrige Lösung von o-Amidobenzoësäure (GERLAND, *A.* 86, 147).

leiten von CO_2 in ein erwärmtes Gemisch von Phenol und Natrium (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 201); beim Ueberleiten von CO_2 über, auf 180° erhitztes, Natriumphenylat. $C_6H_5O.Na + CO_2 = C_6H_4(ONa).CO_2Na + C_6H_5(OH)$ (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 93). Beim Behandeln eines Gemenges von Phenol und Chlorameisenester mit Natrium entsteht Salicylsäureester. $ClCO_2.C_2H_5 + C_6H_5(OH) + Na = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5 + NaCl + H$ (WILM, WISCHIN, *Z.* 1868, 6). Entsteht, neben p-Oxybenzoësäure, beim Erhitzen von Phenol mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und alkoholischem Kali auf 100° (TIEMANN, REIMER, *B.* 10, 1285). Bei mehrmonatlicher Berührung von Bernsteinsäureäthylester mit Natrium, offenbar durch Zersetzung des bei dieser Reaktion zunächst gebildeten Succinylbernsteinsäureesters (HERRMANN, *B.* 10, 646.) — *Darstellung.* Man löst Phenol in der äquivalenten Menge Natronlauge, verdampft die Lösung zur staubigen Trockne und erhitzt den Rückstand im Kohlensäurestrome von 100° an langsam steigend bis auf 180°. Zuletzt wird auf 220—250° erhitzt, bis kein Phenol mehr überdestillirt (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 95). Der Rückstand wird durch HCl zerlegt. Die Reinigung der rohen, stark gefärbten Säure erfolgt am besten durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (RAUTERT, *B.* 8, 537).

Prüfung. Ein bohnengroſses Stück Salicylsäure, mit 5 ccm. Vitriolöl zerrieben, muss eine farblose (nicht gelbe) Lösung geben (HAGER, *Fr.* 16, 259).

Krystallisirt aus heiſsem Wasser in feinen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in monoklinen Säulen (MARIGNAC, *J.* 1855, 484). Spec. Gew. = 1,443 (SCHRÖDER, *B.* 12, 251), = 1,4835 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Schmelzp.: 155—156° (HÜBNER, *A.* 162, 74). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Zerfällt bei raschem Destilliren zum Theil in CO_2 und Phenol. Dieselbe Zerlegung erfolgt langsam beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 220—230°, leichter beim Erhitzen mit conc. Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf 140—150° (GRAEBE, *A.* 139, 143). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird vom Chromsäuregemisch leicht oxydirt: es entsteht wesentlich CO_2, neben etwas Ameisensäure (KRAUT, *A.* 150, 9). Freies Chlor wirkt substituirend; mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhält man Chloranil. Verdünnte Salpetersäure erzeugt Nitrosalicylsäure; beim Kochen mit starker Salpetersäure wird Pikrinsäure gebildet. Eisenchlorid erzeugt in wässriger Salicylsäurelösung eine charakteristische violette Färbung (empfindliche Reaktion auf Salicylsäure; Unterschied von p- und m-Oxybenzoësäure). Freie Säuren (besonders Salzsäure und Essigsäure) beeinträchtigen die Reaktion (PAGLIANI, *B.* 12, 385). Eine mit 2 Mol. Aetznatron versetzte Salicylsäurelösung hält 1 Atom Kupferoxyd in Lösung (WEITH, *B.* 9, 342) (Unterschied von p- und m-Oxybenzoësäure, welche die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien nicht verhindern). Natriumamalgam wirkt nur auf eine angesäuerte Salicylsäurelösung und erzeugt ein Harz (Saliretin?) (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 164). Mit PCl_5 erhält man o-Chlorbenzoylchlorid $C_6H_4Cl.COCl$ und Salicylsäurechlorid. PBr_5 erzeugt Bromsalicylsäureanhydrid. Salicylsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Salicylursäure über. — Die freie Salicylsäure (nicht ihr Natriumsalz oder Ester) wirkt stark antiseptisch; sie hemmt die Fäulniss, Gährung und wird daher vielfach zum Conserviren organischer Substanzen benutzt (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 107). (Sie wird auch als innerliches Mittel in der Medicin angewandt). Die isomeren Säuren (p- und m-Oxybenzoësäure) wirken nicht antiseptisch (KOLBE, *J. pr.* [2] 11, 9).

Löslichkeit der Salicylsäure. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,225 Thle. und bei 100° 7,925 Thle. Salicylsäure. Bis zu 35° kann die von 1000 grm Wasser bei y° gelöste Menge x (in Grammen) Salicylsäure ausgedrückt werden durch die Gleichung: $x = (y^2 + 10 . y + 750) . 0{,}002$. Oberhalb 35° wird die Löslichkeit ausgedrückt durch $x_1 = 4y_1^3 + 15y_1^2 + 143y_1 + 798$, wobei $x_1 = 20 . x$ und $y_1 = \frac{t^0 - 45}{5}$ ist (BOURGOIN, *Bl.* 31, 57). 1 Thl. Salicylsäure löst sich bei 0° in 1087 Thln. Wasser (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 194), in 1050—1100 Thln. Wasser (OST, *J. pr.* [2] 17, 232). Es lösen bei 15° 100 Thle.: Aether —50,47 Thle., absol. Alkohol — 49,63 Thle. und Alkohol von 90% — 42,09 Thle. Salicylsäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 247). Salicylsäure löst sich leicht in Chloroform (Unterschied und Trennung der Salicylsäure von m- und p-Oxybenzoësäure). Löslichkeit der Salicylsäure in verschiedenen Salzen u. s. w.: BOSE, TOUSSAINT, *J.* 1875, 571; VULPIUS, *J.* 1878, 758. — Ausdehnung der wässrigen und alkoholischen Lösung: TOLGHERAITER, *P. Beibl.* 5, 345.

Salicylsaure Salze: CAHOURS, *A.* 52, 335; PIRIA, *J.* 1855, 485. — Die einbasischen salicylsauren Salze $OH.C_6H_4.CO_2.Me$ sind gröſstentheils in Wasser löslich, die zweibasischen Salze $MeO.C_6H_4.CO_2Me$ meist unlölich in Wasser. Die Alkalisalze der Salicylsäure erleiden in hoher Temperatur zum Theil eine Umlagerung. Das einbasische oder zweibasische Kaliumsalicylat zerfällt bei 210—200° glatt in zweibasisches p-Oxybenzoësäuresalz, Phenol und CO_2. $2C_7H_5O_3K = OK.C_6H_4.CO_2K + C_6H_5(OH)$

$+ CO_2$ (OST, *J. pr.* (2) 11, 392). Ebenso verhält sich das **Rubidiumsalz** (VELDEN, [2] 15, 154). Erhitzt man aber Salicylsäure mit 3 oder mehr Molekülen Kali auf so bleibt die Salicylsäure unverändert. Mit 4 Mol. KOH tritt zwar bei 300° eine tielle Zersetzung der Salicylsäure in CO_2 und Phenol ein, aber mit 6 Mol. KOH die Säure selbst bei 300° unverändert (OST). Das **Mononatriumsalz** geht selbst bei nur in das Dinatriumsalz über, indem daneben Phenol und CO_2 entweichen. Eine wandlung der Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure erfolgt hierbei nicht. Beim Erhitzen (1 Mol.) Salicylsäure mit 6—7 Mol. NaOH auf 300° zerfällt die meiste Säure in CO Phenol. Bei Anwendung von 4 Mol. NaOH ist die Zerlegung eine nahezu vollkom während mit 8 Mol. NaOH die meiste Salicylsäure unverändert bleibt (OST). Umg geht p-oxybenzoësaures Mononatrium, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf Salicylsäuresalz über. $2C_7H_5O_3.Na = C_7H_4O_3Na_2 + C_6H_6O + CO_2$ (KUPFERBERG, (2) 13, 104). Erhitzt man Mononatriumsalicylat im Kohlensäurestrome oberhalb 3 resultiren a-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ und Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$. Monolithi cylat geht bei 300° in das Dilithiumsalz über, ohne p-Oxybenzoësäure zu bilden Thalliumsalz verhält sich dem Lithiumsalz analog; nur oberhalb 300° wandelt es si Theil in p-Oxybenzoësäuresalz um und erzeugt daneben Oxyisophtalsäure. — Di der Erden und der Schwermetalle spalten sich, in hoher Temperatur (400°), zun in CO_2 und Phenol; eine Umlagerung der Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure findet b aber nicht statt (VELDEN). Die zweibasischen Salze der alkalischen Erden durch CO_2 in einbasische Salze übergeführt. — Salicylsaures Anilin zerfällt in de in CO_2, Phenol und Anilin; ebenso verhält sich das Methylaminsalz. Salic Teträthylammonium spaltet sich beim Destilliren in Salicylsäureäthylester und T amin. Salicylsaures Triäthylphenylium zerfällt glatt in Salicylsäureäthylester und I anilin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 437).

$NH_4.C_7H_5.O_3$. Schuppen (C.) Krystallisirt mit $^1/_2H_2O$ in monoklinen Krystallen (MA *J.* 1855, 485). — $Na.C_7H_5O_3.C_7H_6O_3$ (HOFFMANN, *J.* 1878, 759). — $K.C_7H_5O_3 + ^1/_2$I — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Oktaëder; sehr löslich in Wasser; — $Ca.C_7H_4O_3 + H_2O$. Entst Erhitzen des Monocalciumsalzes mit einer Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser oder au Erhitzen von Salicylsäure mit Ammoniak und Chlorcalcium oder mit überschüssiger K — Sandiges Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Reagirt alkalisch (PIRIA). — Ba($+ H_2O$. Kurze Nadeln (C.); — $Ba.C_7H_4O_3 + 2H_2O$. Nadeln, schwer löslich in si Wasser (P.). — $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln, löslich in 20 Thln. Wasser bei 20° *J.* 1878, 759). — $Pb(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Krystalle (C.); — $Pb.C_7H_4O_3$. Scheidet sich aus k Flüssigkeiten als wasserfreier, krystallinischer Niederschlag aus. Beim Versetzen einer Lösung des Salzes $Pb(C_7H_5O_3)_2$ mit Ammoniak fällt das Salz $2Pb.C_7H_4O_3 + 3PbO$ in I aus (P.). — $Tl.C_7H_5O_3$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Tl_2 Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 155). — Cu(C,I $4H_2O$. Blaugrüne Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Koc Wasser in freie Salicylsäure und das unlösliche, gelblichgrüne Salz $Cu.C_7H_4O_3 + H_2O$ $Cu.C_7H_4O_3 + K_2.C_7H_4O_3 + 4H_2O$. Smaragdgrüne, rhombische Tafeln. Leicht löslich in löslich in Kalilauge (ohne Abscheidung von Kupferoxyd), unlöslich in Alkohol. Die Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen grünen, krystallinischen Niederschlag $Cu.C_7H_4O_3 + Ba$ $+ 4H_2O$ (P.). — $Ag.C_7H_5O_3$. Monokline Nadeln (MARIGNAC).

Methylester (Gaultheriaöl) $C_8H_8O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *Vorkommen.* S. säure. Das ätherische Oel von Andromeda Leschenaultii (wächst in größter Menge Neilgherrrie-Hügeln) besteht aus fast reinem Salicylsäuremethylester (BROUGHTON, 588). — *Bildung.* Bei der Destillation von Salicylsäure mit Holzgeist und Schwe (CAHOURS). — Angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedep.: 224° (cor.); spe 1,1969 bei 0°, = 1,1819 bei 16° (KOPP, *A.* 94, 301). Siedep.: 217° bei 730 mm (SCHREI 197, 17). Verbindet sich direkt mit Basen; die Verbindungen werden in der zerlegt (CAHOURS, *A. ch.* [3] 10, 327). — Verhalten gegen PCl_5: COUPER, *A.* 10 KEKULÉ, *A.* 117, 148. — $KO.C_7H_4O_2.CH_3 + ^1/_2H_2O$. Blätter; krystallisirt aus absolu kohol in Nadeln. — $Ba(O.C_7H_4O_2.CH_3)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Salicylmethyläthersäure $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der ester $CH_3O.C_7H_4O_2.CH_3$ entsteht beim Behandeln von Gaultheriaöl mit Aetzk Methyljodid (CAHOURS, *A.* 92, 315). — *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden Rohr auf 100—120°, ein Gemisch von 1 Thl. Gaultheriaöl, $^1/_2$ Thl. KHO, $1^1/_2$—2 Th methyl und Holzgeist. Vom Reaktionsprodukt werden der Holzgeist und das Jodmeth stillirt, der Rückstand durch Kochen mit Natronlauge verseift und dann die freie Salicy äthersäure durch HCl gefällt. Beigemengte Salicylsäure entfernt man durch Digeri rohen Säure mit überschüssiger Kalkmilch, wodurch die Salicylsäure in das unlösliche $Ca.C_7H_4O_3$ übergeführt wird (GRAEBE, *A.* 139, 137). — Große, monokline Tafeln (aus oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°. Zerfällt oberhalb 200° in CO_2 und

$_4$O.CH$_3$. Löslich in 200 Thln. Wasser von 20°. Die wässrige Lösung wird durch ...chlorid nicht gefärbt. Wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure (oder HJ) in Sali...säure und Chlormethyl (resp. $CH_3.J$) gespalten. Das Natriumsalz entsteht, neben ...ylsäure und wenig Methylester, beim Erhitzen von Gaultheriaöl mit Natrium. I. $C_6H_4.CO_2.CH_3 + Na = NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3 + H$. — II. $NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3 + OH.C_6H_4.CO_2.CH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + OH.C_6H_4.CO_2Na$. — III. $2NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3 = ...O.C_6H_4.CO_2Na$ (GRAEBE, *A.* 142, 327). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Ziemlich grofse Nadeln. ... löslich in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem (GRAEBE, *A.* 319, 140). — $Ba.\bar{A}_2$. ...skopische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallbüschel. ... löslich in kaltem Wasser. — $Ag\bar{A}$. Kleine Nadeln, reichlich löslich in heifsem Wasser.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Siedep.: 244—246° bei 732 mm (SCHREINER, *A.* 197, 18).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Salicylmethyläther... mit Alkohol und Salzsäure oder aus Salicylsäureäthylester mit Aetzkali und Jodmethyl (GRAEBE). — Siedep.: 246—248° bei 732 mm (SCHREINER); 260° (cor.) bei 750 (GRAEBE).

Isoamylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Siedet über 300° (CAHOURS, *A.* 315).

Salicylsäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ *Darstellung.* Durch Behandeln ... Salicylsäure mit Alkohol und Salzsäure (GÖTTIG, *B.* 9, 1473). — Siedep.: 223° bei 730 (SCHREINER, *A.* 197, 17). Spec. Gew. = 1,1843 bei 20,5° (DELFFS, *J.* 1854, 26). ...fällt bei der Destillation über Baryumoxyd in CO_2 und Aethylphenyläther $C_6H_5.OC_2H_5$ (...Y, *A.* 70, 269).

Salicyläthyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.H$. *Darstellung.* Wie bei Sali...cylmethyläthersäure (KRAUT, *A.* 150, 1; GÖTTIG, *B.* 9, 1474). — Langsam erstarrendes Oel. Schmelzp.: 19,4°. Etwas löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Verflüchtigt ... in kleiner Menge bei der Destillation mit Wasserdämpfen. Zerfällt bei der Destillation ... O_2 und Aethylphenyläther.

Salze: KRAUT. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). In Wasser in jedem Verhältniss löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — ...$H_9O_3)_2.Cu(C_9H_9O_3)(OH)$. Blaues, unlösliches Krystallpulver. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Siedep.: 256—257° bei 732 mm (SCHREINER, *A.* 197, 18).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Siedep.: 258—260° bei 732 mm (SCHREINER). Spec. Gew. = 1,1005 (GÖTTIG, *B.* 9, 1475).

Salicylsäurepropylester $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_3H_7$. Siedep.: 238—240°; spec. ... = 1,021 bei 21° (CAHOURS, *J.* 1874, 333).

Salicylisopropyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_3H_7O.C_6H_4.CO_2H$. Bleibt bei — 20° flüssig. ... löslich in kaltem Wasser, etwas in heifsem. Mischt sich mit Alkohol und Aether (KRAUT, *A.* 150, 6). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadelbüschel. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$.

Methylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_3H_7O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 250°; spec. Gew. ...062 bei 20° (KRAUT).

Salicylsäureisoamylester $C_{12}H_{16}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Flüssig. Schwerer als ...er und darin unlöslich. Siedep.: 270° (DRION, *A.* 92, 313).

Salicylbenzyläthersäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_7H_7O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Methyl...ester entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Gaultheriaöl mit Aetznatron, Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ und Alkohol auf 100° (PERKIN, *A.* 148, 27). — Kleine Tafeln (aus Alkohol ... CCl_4). Schmelzp.: 75°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in ...n Alkohol, äufserst leicht in siedendem. — $Ag.C_{14}H_{11}O_3$. Farbloser Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_7H_7O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedet oberhalb 320° (P.).

Salicylsäureäthylenester $C_{16}H_{14}O_6 = (OH.C_6H_4.CO_2)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus Silber...salicylat und Aethylenbromid (GILMER, *A.* 127, 377). — Nadeln. Schmelzp.: 83°. Unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht löslich in Alkohol.

Salicyläthylenäthersäure $C_{16}H_{14}O_6 = C_2H_4(O.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethyl...ester entsteht beim Behandeln von Salicylsäureäthylester mit Natrium und Aethylenbromid (...DIGE, *J. pr.* [2] 21, 128). — Die freie Salicyläthylenäthersäure krystallisirt aus heifsem ...er in langen Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. ...lich schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{20}H_{22}O_6 = C_2H_4(O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5)_2$. Dicke Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Salicyläthylen...äthersäuresalz und Alkohol (W.).

lauge und fällt die Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag wird aus verd. Alkohol umkrystallisirt (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 442). — Kleine Prismen (aus schwachem Alkohol) oder Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 134—135° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in CS_2, sehr schwer in heifsem Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl und wird beim Kochen mit verdünnten Alkalien sehr langsam in Anilin und Salicylsäure gespalten. Liefert beim Nitriren hauptsächlich Nitrosalicylanilid. — $K.C_{13}H_{10}NO_2 + 2^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus dieser Lösung, auf Zusatz von Aether, in Prismen (KUPFERBERG). — $Tl.C_{13}H_{10}NO_2$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

Salicylsäure-o-Nitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Salicylsäure, o-Nitranilin und PCl_3 (MENSCHING, *A.* 210, 345). — Tafeln. Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und Natronlauge. Giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Geht durch Reduktion in eine Anhydrobase $C_{13}H_{10}N_2O$ über.

Salicylsäure-m-Nitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus Salicylsäure, m-Nitranilin und PCl_3 (WANSTRAT). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—218°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Salicyl-m-Phenylendiamin $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_7H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$ reducirt. Dasselbe schmilzt bei 143° (BELL, *J.* 1875, 746).

Salicylsäure-p-Nitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_4$. *Bildung.* Aus p-Nitranilin, Salicylsäure und PCl_3 (BELL, *J.* 1875, 747). — Braune Tafeln. Schmelzp.: 229—230°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Salicyl-p-Phenylendiamin $C_7H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$ reducirt. Dasselbe krystallisirt in glänzenden, bei 158° schmelzenden Nadeln.

Salicylsäure-p-Toluid $C_{14}H_{13}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_7H_7)$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156° (WANSTRAT).

Salicylthiocarbimid $C_8H_5NSO_2 = C_7H_5O_2.N.CS$. *Bildung.* Beim Behandeln von Rhodanblei mit Salicylchlorid $OH.C_6H_4.COCl$ (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 304). — Brauner Syrup. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in COS und Salicylamid. Verbindet sich mit Ammoniak und Anilin.

Salicylthioharnstoff $C_8H_8N_2SO_2 = (C_7H_5O_2)HN.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Salicylthiocarbimid und wässrigem Ammoniak (MIQUEL). — Kleine Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 182°. Wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in 15 Thln. kochendem Alkohol.

Phenylsalicylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_2SO_2 = (OH.C_6H_4.CO)NH.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Salicylthiocarbimid und Anilin (MIQUEL). — Schmelzp.: 191—192°. Ganz unlöslich in Wasser.

Benzoësalicylamid $C_{14}H_{11}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Salicylamid mit Chlorbenzoyl auf 180°, oder durch Schmelzen von Salicylamid mit Benzamid (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 502). — Nadeln. Schmelzp.: 200°. Wenig löslich in Alkohol und in siedendem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Wird durch Alkalien und Erden sehr leicht in Benzoësäure und Salicylamid zerlegt (LIMPRICHT, *A.* 99, 249).

Gaultheriaöl und Benzamid. **Verbindung** $C_{28}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben viel Phenylbenzoat, bei 24—30stündigem Erhitzen von Benzamid mit Gaultheriaöl (GUARESCHI, *A.* 171, 143). Das Produkt wird nacheinander mit heifsem Wasser, verdünnter Kalilauge und Alkohol gewaschen. — Kleine, gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 254—256° (cor.). Aeufserst wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, reichlich in heifsem Chloroform, unlöslich in conc. Salzsäure und in wässeriger Kalilauge. Zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali in NH_3, Benzoësäure und Salicylsäure. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen von Benzamid mit Salicylsäureäthylester, aber nicht aus Benzamid und Salicylamid.

Cuminsalicylamid $C_{17}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Salicylamid und Chlorcuminyl $C_{10}H_{11}O.Cl$ (GERHARDT, CHIOZZA). — Schmelzp.: 200°.

Saliceïn des Dimethylanilins $C_{30}H_{30}N_2O_4$ (oder $C_{30}H_{28}N_2O_4$?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Salicylchlorid $OH.C_6H_4.COCl$, unter Zusatz einer sehr kleinen Menge Zinkstaub (O. FISCHER, *B.* 10, 954). $2C_7H_5O_2Cl + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{30}H_{30}N_2O_4 + 2HCl$. Das Rohprodukt wird mit Wasser ausgekocht, dann in einem Gemisch von Alkohol und conc. Salzsäure gelöst und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag (salzsaures Saliceïn) wird in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt. — $C_{30}H_{30}N_2O_4.HCl + 2H_2O$. Dunkelgrüne Flocken. Fast unlöslich in Wasser und Aether, löslich mit blaugrauer Farbe in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe. Färbt Seide sehr schön grün. Zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali glatt in Salicylsäure und Dimethylanilin. — $(C_{30}H_{30}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Blaugrüner Niederschlag. — $C_{30}H_{30}N_2O_4$.

$l.PtCl_4$. Dunkelgelbgrüner Niederschlag. — Acetat $C_{30}H_{30}N_2O_4.C_2H_4O_2$. *Darstellung.* **salzsaure Salz wird in sehr verdünnter Kalilauge gelöst und die filtrirte Lösung sofort mit säure gefällt.** — Hellblaugrüne Flocken. Krystallisirt aus $CHCl_3$ in kleinen Nadeln, die an Luft rasch verharzen.

Salicylursäure $C_9H_9NO_4$ = $OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Salicylsäure, rlich eingenommen, geht in den Harn zum Theil als Salicylursäure über (BERTAGNINI, 7, 249). — *Darstellung.* Der Harn wird auf ein kleines Volumen verdampft und dann Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und erhitzt den Rückstand im Luftstrome 140—150°, um beigemengte Salicylsäure zu verflüchtigen. — Dünne Nadeln. Wenig lösin kaltem Wasser, ziemlich löslich in Aether, leicht in Alkohol. Schmilzt bei 160° und etzt sich von 170° an, unter Verflüchtigung von Saliclysäure. Färbt sich mit Eisenrid violett. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Barytwasser, wird aber bei rstündigem Erhitzen mit starker Salzsäure in Glycin und Salicylsäure zerlegt. — Baryumsalz bildet wasserhaltige Prismen; es löst sich sehr schwer in kaltem Wasser.

Salicylsäurenitril C_7H_5ON = $OH.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus Salicylamid und P_2O_5 IMAUX, *Bl.* 13, 26). — Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. fällt durch kochende Kalilauge in NH_3 und Salicylsäure.

Polynitril $(C_7H_5NO)_x$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Salicylamid auf 270° (LIMPHT, *A.* 98, 261). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp: 280—285° (GRIMAUX, *Bl.* 13, Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, etwas löslich in CS_2; löslich in Thln. kochendem Terpentinöl. Sehr beständig. Zersetzt sich nicht bei 350°. Sublibar. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird nur durch schmelzendes Kali in NH_3 und cylsäure zerlegt. Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 o-Chlorbenzonitril $C_6H_4Cl.CN$ NRY, *B.* 2, 492).

Benzoësalicylnitril $C_{14}H_9NO_2$ = $C_7H_5O_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von zoësalicylamid auf 270° (LIMPRICHT, *A.* 99, 250) oder von Polysalicylnitril mit zoylchlorid (HENRY, *B.* 2, 491). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149°.). Löslich in 1100 Thln. Wasser, schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem. alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

o-Oxybenzenylamidothiophenol $C_{13}H_9NSO$ = $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* m Erhitzen von Salicylsäureanilid mit Schwefel oder von o-Amidothiophenol mit Saldehyd (HOFMANN, *B.* 13, 1237). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: °. Löslich in Natronlauge. Verbindet sich mit HCl, die Verbindung wird aber schon ch Wasser zerlegt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Amidothiophenol und Salsäure.

Substitutionsprodukte der Salicylsäure.

(a)-m-Chlorsalicylsäure $C_7H_5ClO_3$ = $OH.C_6H_3Cl.CO_2H(CO_2H : OH : Cl = 1:2:5)$. *ldung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Schwefelkohlenstofflösung von Salicylsäure ÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 174). Aus (a-)m-Chlor-o-Amidobenzoësäure mit salpetriger are (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). Aus (a-)m-Amidosalicylsäure durch Austausch der idogruppe gegen Chlor (SCHMITT, *J.* 1864, 385; BEILSTEIN, *B.* 8, 816). Beim Ermen von p-Chlorphenol mit Aetzkali, CCl_4 und Alkohol auf 140°. C_6H_5ClO CCl_4 + 5KOH = $C_7H_4ClO_3.K$ + 4KCl + $3H_2O$ (HASSE, *B.* 10, 2190). — Kleine deln(aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 167,5° (BEILSTEIN; HASSE); 172° (HÜBNER, ENKEN; SMITH, *B.* 11, 1227). Löslich in 1100 Thln. Wasser von 20° und in 80 Thln. asser von 100° (HASSE). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Die srige Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Giebt mit PCl_5 das Chlorid $l.C_6H_3Cl.COCl$ (BEILSTEIN).

Salze: SMITH. — $Li.C_7H_4ClO_3 + 2H_2O$. — Na.Ā. — K.Ā. — $Ca.A_2 + 3H_2O$. Blättchen EILSTEIN). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BEILEIN; HÜBNER, BRENKEN; HASSE). — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallpulver, unlöslich in kaltem Wasser, wenig lich in heifsem (H., Br.). — $Cu.\bar{A}_2$. Graugrüner, amorpher Niederschlag (H., Br.). — Ag.Ā. derschlag, unlöslich im kaltem Wasser. Schwärzt sich am Licht.

Methylester $C_8H_7ClO_3$ = $C_7H_4ClO_3.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 48°. Ziemlich lich in Alkohol (SMITH).

Aethylester $C_9H_9ClO_3$ = $C_7H_4ClO_3.C_2H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 110° (SMITH).

Acetchlorsalicylanhydrid $C_9H_7ClO_4$ = $OH.C_6H_3Cl.CO_2.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: °. Sehr leicht löslich in Alkohol (SMITH).

Amid $C_7H_6ClNO_2$ = $OH.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 222—223°. Leicht lich in Alkohol (SMITH).

Dichlorsalicylsäure $C_7H_4Cl_2O_3$ = $OH.C_6H_2Cl_2.CO_2H(CO_2H : OH : Cl : Cl = 1:2:3:5)$

(?). *Bildung.* Bei vorsichtigem Erwärmen von (1 Mol.) Salicylsäure mit (3—4 Mol.) $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 429). Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlor in eine essigsaure Lösung von (1 Mol.) Salicylsäure (SMITH *B.* 11, 1225). — Kleine Säulen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 214°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser (Unterschied von Monochlorsalicylsäure); leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

Salze und Derivate: SMITH. — $Na.C_7H_3Cl_2O_3$. — $K.\bar{A}$. — $Mg.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem. — $Pb.\bar{A}_2$. Unlösliches Pulver.

Methylester $C_8H_6Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 142°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Aethylester $C_9H_8Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 47°.

Isobutylester $C_{11}H_{12}Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.C_4H_9$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 18°.

Amid $C_7H_5Cl_2NO_2 = C_7H_3Cl_2O_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Alkohol.

Bromsalicylsäuren $C_7H_5BrO_3 = OH.C_6H_3Br.CO_2H$ (HÜBNER, HEINZERLING, *Z.* 1871, 709). 1. (v-)m-Bromsalicylsäure ($CO_2H : OH : Br = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Durch Behandeln von *α*-Amido-m-Brombenzoësäure mit salpetriger Säure. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 219—220°. Sehr löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothblaue Färbung. — $Pb(C_7H_4BrO_3)_2$. Niederschlag.

2. (a-)m-Bromsalicylsäure ($CO_2H : OH : Br = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit PBr_5 (HENRY, *B.* 2, 275). Beim Eintragen von Salicylsäure in eine kalte Schwefelkohlenstofflösung von Brom (HÜBNER, HEINZERLING). Aus *β*-Amido-m-Brombenzoësäure und salpetriger Säure (H., H.). — Lange Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 164—165°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (H., H.) — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag, schwer löslich in heifsem Wasser. — $Pb.C_7H_3BrO_3$. Nadeln (H., H.). — $Cu.\bar{A}_2$. Hellgrüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Farbloser Niederschlag.

Methylester $C_8H_7BrO_3 = C_7H_4BrO_3.CH_3$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von PBr_3 auf Gaultheriaöl (HENRY). — Schmelzp.: 36—38°; Siedep.: 265—266°.

Anhydrid $C_7H_3BrO_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Bromsalicylsäure, bei der Einwirkung von PBr_5 auf Salicylsäure (HENRY). — Amorph, unlöslich in Soda. Löst sich in warmer Kalilauge, dabei in Bromsalicylsäure übergehend.

Dibromsalicylsäuren $C_7H_4Br_2O_3 = OH.C_6H_2Br_2.CO_2H$ (Vrgl. CAHOURS, *A.* 52, 338). 1. Säure aus Salicylsäure und Brom. Nadeln. Schmelzp.: 219°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (ROLLWAGE, *B.* 10, 1707).

2. Säure aus o-Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 229°). *Bildung.* Die o-Dibrombenzoësäure wird nitrirt und in der entstandenen Dibromnitrobenzoësäure die Nitrogruppe gegen OH ausgetauscht (SMITH, *B.* 10, 1706). — Nadeln. Schmelzp.: 218°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

3. Säure aus *β*-Nitro-m-Brombenzoësäure. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrombenzoësäure und Tribrombenzoësäure, wenn in der *β*-Nitro-m-Brombenzoësäure die Nitrogruppe gegen Brom ausgetauscht wird (HÜBNER, *B.* 10, 1706). — Nadeln. Schmelzp.: 221°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Tribromsalicylsäure $C_7H_3Br_3O_3 = OH.C_6HBr_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln von Salicylsäure mit Brom an der Sonne (CAHOURS). — Wurde nicht frei von Dibromsalicylsäure erhalten. Zerfällt beim Erhitzen mit BaO in CO_2 und Tribromphenol (?).

(a-)m-**Jodsalicylsäure** $C_7H_5JO_3 = OH.C_6H_3J.CO_2H$ ($CO_2H : OH : J = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge (LAUTEMANN, *A.* 120, 302). Aus (a-)m-Nitrosalicylsäure durch Austausch von NO_2 gegen Jod (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 368; HÜBNER, *B.* 12, 1347). — Nadeln. Schmelzp.: 196° (G.); 193,5° (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 749). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei raschem Erhitzen in CO_2 und Jodphenol. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Salze: HÜBNER. — $Na.C_7H_4JO_3 + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sehr lösliche Prismen. $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr lösliche Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; unlöslich in Wasser. $Ag.\bar{A}$. Gelblicher Niederschlag.

Aethylester $C_9H_9JO_3 = C_7H_4JO_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 70—71°. Nicht destillirbar (SCHMITT, *J.* 1864, 385).

Durch Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Jodsäure erhielten LIECHTI (*A. Spl.* 7, 136) und (DEMOLE *B.* 7, 1437) eine bei 183° schmelzende Jodsalicylsäure. —

selbe krystallisirt aus Wasser in Nadeln, löst sich in 893 Thln. Wasser von 20° und 104 Thln. siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie färbt sich mit Eisenchlorid violett. Ihre Salze wurden von LIECHTI untersucht. — $NH_4.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. — $Na.\bar{A}$. Schuppen. Löslich in 13 Thln. Wasser von 20°. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schuppen, löslich in 78 Thln. Wasser von 20°. — $Ba.C_7H_3JO_3 + H_2O$. Kleine Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser.

Die Differenz der Schmelzpunkte beider Jodsalicylsäuren (196° für die mit Jod und Kalilauge bereitete, — 183° für die mit Jod und Jodsäure bereitete Säure) ist eine erhebliche und erklärt sich durch die Thatsache, dass beim Jodiren von Salicylsäure zwei Jodsalicylsäuren entstehen (H. FISCHER, *A.* 180, 346).

Dijodsalicylsäure $C_7H_4J_2O_3 = OH.C_6H_2J_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge (LAUTEMANN, *A.* 120, 304) oder mit Jod und Jodsäure (LIECHTI, *A. Spl.* 7, 141; DEMOLE, *B.* 7, 1439). — *Darstellung.* Man löst Salicylsäure in Alkohol (von 90 %) und trägt allmählich (4 At.) Jod und Quecksilberoxyd ein (WESELSKY, *A.* 174, 103). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 220—230° (D.). Löslich in 1428 Thln. Wasser bei 15° und in 656 Thln. kochendem Wasser (LIECHTI). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Salze sind meist schwer löslich; das Natriumsalz ist in Wasser viel weniger löslich als monojodsalicylsaures Natrium (Trennung der Dijodsalicylsäure von der Monojodsalicylsäure). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Oxysalicylsäure und Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (DEMOLE).

Salze: LIECHTI. — $NH_4.C_7H_3J_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 316 Thln. Wasser von 20°. — $Na.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Lange, platte Nadeln. Löslich in 49,6 Thln. Wasser bei 20°. $K.\bar{A} + H_2O$. Löslich in 180,7 Thln. Wasser von 20°. $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Löslich in 60 Thln. Wasser von 18°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 1350 Thln. Wasser von ...; — $Ba.C_7H_2J_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Tafeln. Aeufserst wenig löslich in Wasser.

Trijodsalicylsäure $C_7H_3J_3O_3 = OH.C_6HJ_3.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Mono- und Dijodsalicylsäure, beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge. Bei der Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Salicylsäure entsteht keine Trijodsalicylsäure (WESELSKY, *A.* 174, 104). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 157°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien in CO_2 und Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$ zerlegt. Das Natriumsalz ist viel schwerer löslich als das Natriumsalz der Mono- oder Dijodsalicylsäure.

Nitrosalicylsäuren $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit wenig Salpetersäure entstehen 2 isomere m-Nitrosalicylsäuren und daneben etwas Dinitrosalicylsäure und Pikrinsäure (HÜBNER, *A.* 195, 6). Aeltere Arbeiten über Nitrosalicylsäure: BUFF, *Berz. Jahresb.* 8, 281; 9, 246; DUMAS, *Berz. Jahresb.* 22, ...; GERHARDT, *A.* 45, 26; MARCHAND, *A.* 48, 333; MAJOR, *J.* 1854, 628; PIRIA, *J.* 55, 488 u. *A.* 97, 254; STRECKER, *A.* 105, 299; WERTHER, *J.* 1859, 309.

1. (a-)m-Nitrosalicylsäure ($CO_2H : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim Nitriren von Salicylsäure (HÜBNER; SCHIFF, *A.* 198, 258). Beim Erhitzen von p-Nitrophenol mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und alkoholischer Kalilauge auf 100° (HASSE, *B.* 10, 2188). Beim Kochen von (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure (Schmelzp.: 263°) mit Kalilauge. $C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2 + H_2O = NH_3 + C_7H_5(NO_2)(OH)O_2$ (GRIESS, *B.* 11, 1730). — *Darstellung.* Man löst 100 Thle. Salicylsäure in 800 Thln. Eisessig und setzt zur kalten Lösung allmählich 50 Thle. möglichst farblose Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Die Mischung wird mit 2—3 Vol. Wasser verdünnt, stark abgekühlt und nach 2—4 Stunden abfiltrirt. Der Niederschlag zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, liefert reine (a-)Säure. Die Mutterlaugen werden mit der gerade nöthigen Menge Baryumcarbonat gekocht und das zunächst sich abscheidende Salz der (a-)m-Nitrosalicylsäure durch Umkrystallisiren gereinigt. Leitet man die Dämpfe, welche sich beim Erhitzen von Bleinitrat entwickeln, in eine kalt gesättigte Lösung von Salicylsäure in Eisessig, so bildet sich fast ausschliefslich (a-)Säure (HÜBNER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 228° (HÜBNER). 1 Thl. löst sich in 1475 Thln. Wasser bei 15,2° (SCHIFF), viel leichter in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 0,176 Thle. Säure (HASSE). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Geht beim Kochen mit Salpetersäure in Pikrinsäure über. Beim Erhitzen des Diäthyläthers $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)CO_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Ammoniak auf 130° entsteht das Amid der (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in CO_2 und p-Nitrophenol.

Salze und Derivate: HÜBNER. — $NH_4.C_7H_4NO_5$. — $K.C_7H_4NO_5$ (bei 140°). — $Mg.C_7H_3NO_5 + 4H_2O$. Citronengelbe Krystallwarzen. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Ca(C_7H_4NO_5)_2 + 6H_2O$. Nadeln; leicht löslich in kaltem Wasser. — $Sr(C_7H_4NO_5)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba(C_7H_4NO_5)_2 + 4H_2O$. Kleine gelbe Nadelbüschel (HÜBNER, *A.* 210, 344; GRAVESS).

Sehr leicht löslich in Wasser; — $Ba.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Citronengelbe, platte Krystallblätt... Sehr schwer löslich in Wasser. — $Zn(C_7H_4NO_5)_2 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wa... — $Ag.C_7H_4NO_5$. Kleine Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

TASSINARI (*J.* 1855, 487) stellte folgende Salze dar: $Ca.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Citronengelbe Warzen; etwas löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. — $Pb.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Kl... goldgelbe Krystalle.

Aethylester $C_9H_9NO_5 = C_7H_4NO_5.C_2H_5$. Zolllange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_2H_5.C_7H_3NO_5.Na$. Sehr feine, g... Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Nitrosalicylmethyläthersäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* B... Eintragen von Salicylmethyläthersäure in rauchende Salpetersäure (KRAUT, *A.* 150... SALKOWSKI, *A.* 173. 41). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Sublimirt unzers... Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, sowie in Alkohol und Aet... Röthet nicht Eisenchlorid.

Nitrososalicyläthyläthersäure $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bild...* Durch Behandeln von Salicyläthylätheraldehyd $C_2H_5O.C_6H_4.CHO$ mit conc. Salpeters... (PERKIN, *A.* 145, 311). Durch Abdampfen von Salicyläthyläthersäure mit Salpeters... (spec. Gew. = 1,2). Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Nitrosalicylsä... methylester mit Jodäthyl und Aetzkali (KRAUT, *A.* 150, 4). — Blättchen (aus kochen... Wasser). Schmelzp.: 161,2° (K.), 163° (P.). Kaum löslich in kaltem Wasser, leich... kochendem, in Alkohol und Aether. — $Ba(C_9H_8NO_5)_2 + 2H_2O$. Kurze Säulen, zie... leicht löslich in kaltem Wasser (K.). — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, de... kochendem Wasser in Nadeln krystallisirt.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man fällt mit (2 Mol.) Natron versetzte Lösung von Nitrosalicylsäure mit $AgNO_3$ und behandelt Niederschlag mit Jodäthyl (HÜBNER). — Nadeln. Schmelzp.: 98°.

Nitrosalicylsäureamid $C_7H_6N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 140° (HÜBNER, *A.* 195, 15). — L... farblose Nadeln. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem W... ziemlich schwer in kaltem. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief roth. Zerlegt Carbonate. — $K.C_7H_5N_2O_4 + H_2O$. Rothe Nadeln. — $Ca(C_7H_5N_2O_4)_2 +$ ... Gelbe Blätter, in Wasser sehr leicht löslich. — $Ba(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln; ...lich löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelber Niederschlag.

Anilid $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Ni... von Salicylanilid (MENSCHING, *A.* 210, 343). — *Darstellung.* Man trägt allmählic... Salicylanilid, mit Eisessig zum dicken Brei angerührt, in ein Gemisch von 6 g Salpete... (spec. Gew. = 1,44) und 4 Eisessig bei 8° ein. Die Lösung wird in Wasser gegossen... Niederschlag in Natron gelöst und daraus mit HCl gefällt. Man krystallisirt den Nieder... dreimal aus Alkohol und dann aus Benzol um. — Nadeln. Schmelzp.: 224°. Unlösli... Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in S... Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Löslich in Alka... gelber Farbe.

2. (v-)m-Nitrosalicylsäure $C_7H_5NO_5 + H_2O(CO_2H:OH:NO_2 = 1:2:3)$. *Bild...* Beim Nitriren von Salicylsäure (HÜBNER, *A.* 195, 31), namentlich mit sehr starker und kalter Salpetersäure (SCHAUMANN, *B.* 12, 1346). Beim Erhitzen von o-Nitrophenol mit ... und alkoholischer Kalilauge auf 100° (HASSE, *B.* 10, 2187). — *Darstellung.* Man ... in ein auf 6° abgekühltes Gemisch von 10 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 10— Eisessig, in kleinen Mengen, 10 g Salicylsäure ein. Das Gemisch giefst man in 250 ccm ... Wassers und trennt die beiden gefällten Säuren durch Darstellung der Baryumsalze. In ... essigsauren Filtrate bleibt etwas (v-)Säure gelöst (HÜBNER). — Lange Nadeln. 1 Thl. w... freier Säure löst sich in 770 Thln. Wasser bei 15,5° (SCHIFF). Leicht löslich in Alk... Aether, $CHCl_3$, Benzol. Schmilzt bei 125°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 144° (...NER). Giebt mit Eisenchlorid dieselbe blutrothe Färbung wie die (a-)Säure. Beim ...tausch der Hydroxylgruppe gegen NH_2 (Einwirkung von NH_3 auf den Diäthyläther ...steht (v)-m-Nitro-o-Amidobenzoësäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in CO_2 ... o-Nitrophenol.

Salze: HÜBNER. — $Na.C_7H_4NO_5$. — $K.C_7H_4NO_5$. — $Mg.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Glän... gelbe Nadeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Sr(C_7H_4NO_5)_2$ (bei 150°). — $Ba(C_7H_4N$... Goldgelbe Blättchen, schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem (Unters... vom Baryumsalze der a-Säure). — $Ba.C_7H_3NO_5 + 1^1/_2H_2O$. Blutrothe Nadeln; kaum lösli... kochendem Wasser. — $Pb.C_7H_3NO_5$. Gelber Niederschlag; fast unlöslich in kaltem Wasser... $Ag.C_7H_4NO_5$. Kurze, farblose Nadeln; leicht löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_9H_9NO_5 = C_7H_4NO_5.C_2H_5$. Grofse Tafeln, wenig löslich in kal...

(HÜBNER). — $C_2H_5.C_7H_3NO_5.Na$. Gelbrothe Nadeln, wenig löslich in Alkohol. — $H_3NO_5.Ag$. Orangerother Niederschlag.

trosalicyläthyläthersäure-Aethtyleser $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).C_2O_2$. Dickflüssiges Oel (H.).

trosalicylsäureamid $C_7H_6N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem ster und alkoholischem Ammoniak bei 100°. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 16° (HÜBNER). Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. — $Ca(C_7H_5N_2O_4)_2$ + ;elber Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer hlag, sehr schwer löslich in Wasser. — $C_7H_5N_2O_4.Pb(OH) + 2H_2O$. Tiefgelber Nieg.

nitrosalicylsäure $C_7H_4N_2O_7 + H_2O = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H + H_2O(CO_2H:OH:O_2 = 1:2:3:5)$ *Bildung.* Beim Nitriren von (a-) oder (v-)m-Nitrosalicylsäure entsteht e m-Dinitrosalicylsäure (HÜBNER, *A.* 195, 45). — *Darstellung.* Man trägt 10 g Salicylch und nach in 70 g eiskalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, gießt die Lösung in 300 ccm r und filtrirt nach 24—30 Stunden ab. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gepresst (nicht en), gewogen und durch Kochen mit der theoretischen Menge $BaCO_3$ in das Baryumsalz über- — Aus α- oder β-Nitrosalicylsäure erhält man die Dinitrosalicylsäure durch Auflösen von 1 Thl. rosäure in 5 Thln. kaltgehaltener, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung mit -4fachen Volumen Wasser (HÜBNER). — Dicke, glänzende Tafeln; bei raschem Krysn entstehen feine Nadeln. Schmelzp.: 173°; die geschmolzene und erstarrte Nitroiure schmilzt, bei erneutem Erhitzen, bei 157—158° (HÜBNER). Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in kochendem, ziemlich schwer in wässriger Salz- oder lsäure. Ungemein löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen der Säure sich mit Eisenchlorid dunkelblutroth. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° und (gewöhnliches) m-Dinitrophenol (HÜBNER, *B.* 12, 1345). Bei partieller Reentsteht Nitroamidosalicylsäure ($CO_2H : OH : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5$).

lze: CAHOURS, *A.* 69, 230; STENHOUSE, *A.* 78, 8; HÜBNER. — Ester: SALKOWSKI, 43. — $NH_4.C_7H_3N_2O_7$. Gelbe Nadeln (C.). Schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — N_2O_7 (St.). — $K.C_7H_3N_2O_7$. Gelbe Krystalle; schwer löslich in kochendem Wasser . — $K_2.C_7H_2N_2O_7 + H_2O$. Lange, dunkelrothe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (C.; H.). — $Ca.C_7H_2N_2O_7 + 1^1/_2H_2O$ (?). Kleine Nadeln $Ba(C_7H_3N_2O_7)_2$. Kleine Körner (St.); — $Ba.C_7H_2N_2O_7 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch von Dinitrosalicylsäure mit (1 Mol.) Baryumcarbonat oder Fällen einer ammoniakalischen der Säure mit $BaCl_2$. — Kleine gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, heißem (H.). — $Pb.C_7H_2N_2O_7 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag; sehr wenig löslich ndem Wasser (H.). — $Ag.C_7H_3N_2O_7$ (C.).

thylester $C_8H_6N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Durch Eintröpfeln altheriaöl in Salpeterschwefelsäure (CAHOURS). — Gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 5° (C.); 127—128° (SALKOWSKI). Unlöslich in kochendem Wasser, reichlich löskochendem Alkohol. — $NH_4.C_8H_5N_2O_7$. *Darstellung.* Durch Auflösen des Esters oniak (CAHOURS). — Gelbe Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. it $AgNO_3$ einen gelben, pulverigen Niederschlag $Ag.C_8H_5N_2O_7$.

thylester $C_9H_8N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen icylsäureäthylester in Salpeterschwefelsäure oder beim Behandeln von Dinitrosali- mit Alkohol und Salzsäure (CAHOURS). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). :p.: 99° (SALKOWSKI; HÜBNER). — $NH_4.C_9H_7N_2O_7$. Lange, goldglänzende Nadeln ;SKI). — $Ag.C_9H_7N_2O_7$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Aethylesters mit der be- Menge Ag_2O oder Ag_2CO_3 und Wasser (SALKOWSKI). — Orangefarbene, feine Nadeln be Kügelchen.

thyläthersäuremethylester $C_9H_8N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *Darstel-* Aus dem Silbersalz $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$ und Jodmethyl (SALKOWSKI). — Quadra-Prismen. Schmelzp.: 69°. Zerfällt beim Erwärmen mit Ammoniak in Holzgeist nitro-o-Amidobenzoësäure.

thylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silber-$O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$ und Jodmethyl (SALKOWSKI). — Große, dünne, sechs-Tafeln. Schmelzp.: 47°. Zerfällt beim Erwärmen mit Ammoniak in Alkohol und o-Amidobenzoësäure.

thyläthersäuremethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *Bil-* Aus dem Silbersalz des Dinitrosalicylsäuremethylesters mit Jodäthyl (SALKOWSKI). okline Prismen. Schmelzp.: 80°.

thylester $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Salze $I_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$ und Jodäthyl (SALKOWSKI). — Flache Prismen. Schmelzp.: 49°.

lornitrosalicylsäure $C_7H_4ClNO_5 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO_2H$. Bildung. Ent-

steht, neben Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80°), beim Behandeln von (a-)m-Chlorsali säure mit rauchender Salpetersäure. Man bindet das rohe Reaktionsprodukt an Kali erhält, beim Concentriren, zunächst eine Krystallisation des Chlordinitrophenols (SMITH, PEIRCE, *B.* 13, 34). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Leicht löslich Wasser. — $K.C_7H_3ClNO_5$. Gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3ClNO_5)_2$. Sch lösliche, orangerothe Nadeln.

Aethylester $C_9H_8ClNO_5 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: (S., P.).

Amid $C_7H_5ClNO_4 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak (S., P.). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 1 Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $K.C_7H_4ClN_2O_4$. Röthlichgelbe Nadeln (Sm *B.* 11, 1227). — $Ba(C_7H_4ClN_2O_4)_2$. Kurze, blutrothe Nadeln; sehr wenig löslich in hei Wasser (SMITH).

Chlordinitrosalicylsäure $C_7H_3ClN_2O_7 = OH.C_6HCl(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* I Auflösen von Chlorsalicylsäure in rauchender Salpetersäure (HASSE, *B.* 10, 2191) Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 78°.

Bromnitrosalicylsäureamid $C_7H_5BrN_2O_4 = OH.C_6H_2Br(NO_2).CO.NH_2$. *Bild.* Beim Nitriren von Bromsalicylsäureamid (ROLLWAGE, *B.* 10, 1707). — Starke Säure.

Jodnitrosalicylsäuren $C_7H_4JNO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. 1. Säure aus m-Nitrosalicylsäure. *Bildung.* Durch abwechselndes Eintragen von Jod und Qu silberoxyd in eine alkoholische Lösung von Nitrosalicylsäure (WESELSKY, *A.* 174, — Feine, gelbe Nadeln. — $K.C_7H_3JNO_5 + 2H_2O$. Orangegelbe Warzen. — $K_2.C_7H_2JN$ $3H_2O$. Orangerothe Nadeln; in Wasser etwas leichter löslich als das Monokaliumsalz $Ba(C_7H_3JNO_5)_2 + 6H_2O$. Mennigrothe Nadeln.

2. Säure aus (a-)m-Jodsalicylsäure. *Bildung.* Durch Nitriren von Jodsa säure (Schmelzp.: 196°) (HÜBNER, *B.* 12, 1347). — Schmelzp.: 204°.

Amidosalicylsäuren $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. 1. (a-)m-Amidosal säure ($CO_2H : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von (a-)m-Nitros säure mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, *A.* 130, 243). *Darstellung.* Man kocht Nitrosalicylsäure mit 60 g Zinn und 250 g Eisessig bis zu völliger Lösung. Dann ver man mit Wasser, kühlt stark und filtrirt (von der Acetylamidosalicylsäure, Zinn u. s. w. ab fällt das Filtrat mit H_2S. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung wird mit HCl versetz unter fortwährendem Einleiten von H_2S, verdunstet (HÜBNER, *A.* 195, 18; SCHMITT, *J.* 383). — Atlasglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser, s löslich in heifsem Wasser. Die heifse, wässrige Lösung scheidet an der Luft bal braunes, amorphes Zersetzungsprodukt ab. Eisenchlorid färbt die Lösung anfangs siv kirschroth, dann bildet sich ein schwarzbrauner Niederschlag. Zerfällt be trocknen Destillation in CO_2 und p-Amidophenol (SCHMITT, *J.* 1864, 423). Die sind im trockenen Zustande beständig, in Lösung aber sehr leicht zersetzbar. Die bindungen mit schweren Metalloxyden sind meist schwer löslich.

Salze: SCHMITT; HÜBNER. — $C_7H_7NO_3.HCl$. Nadeln; leicht löslich in kaltem und in kochendem Alkohol. — $C_7H_7NO_3.HCl.SnCl_2$ (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 362). — C.I HJ (S.). — $(C_7H_7NO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Prismen (S.); wenig löslich in kaltem Wasser (I $Mg(C_7H_6NO_3)_2 + 8H_2O$ (H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, in kaltem Wasser nicht leic lich (H.). — $Ba.A_2 + 4H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln (H.). — $Zn.\bar{A}_2 + 1$ Nadeln (H.).

Acetamidosalicylsäure $C_9H_9NO_4 + \frac{1}{2}H_2O = OH.C_6H_3(NH.C_2H_3O).CO_2H + \frac{1}{2}$ *Bildung.* Entsteht bei der Reduktion von Nitrosalicylsäure mit Zinn und Essig (HÜBNER). — Derbe Krystalle. Schmelzp.: 218°. Löslich in Wasser, Alkohol, Essig

Trimethylamidosalicylsäure $C_{10}H_{13}NO_3 + 4H_2O = (OH).C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_3\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ *dung.* Beim Behandeln von Amidosalicylsäure mit Jodmethyl und Kalilauge (G *B.* 12, 2307). — Zolllange Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem W und Alkohol, unlöslich in Aether. Wandelt sich beim Schmelzen in den isomere methylamidosalicylsäuremethylester um. Wird von Eisenchlorid stark rothviolett ge Schmeckt intensiv bitter. — $C_{10}H_{13}NO_3.HCl$. Spiefsige Blättchen. — $(C_{10}H_{13}NO_3.HCl)_2$ $+ 4H_2O$. Kleine, gelbe, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen. — $C_{10}H_{13}N$ $+ H_2O$. Kurze, dicke Prismen; leicht löslich in heifsem Wasser.

Dimethylamidosalicylsäuremethylester $C_{10}H_{13}NO_3 = OH.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2$ *Bildung.* Beim Schmelzen der isomeren Trimethylamidosalicylsäure (GRIESS). — liche, rhombische Prismen. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Holzgeist und methylamidosalicylsäure, die in kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen, N anschiefst.

m-Amidosalicylsäure ($CO_2H : OH : NH_2 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Beim Be-
ron (v-)m-Nitrosalicylsäure mit Zinn und Essigsäure (HÜBNER, *A.* 195, 17). —
HCl + H_2O. Nadeln. Löst sich in Wasser, leichter als in Salzsäure. Zerlegt sich

zoylamidosalicylsäure. *Bildung.* Aus Amidosalicylsäure und Benzoylchlorid
(HÜBNER). — Nadeln. Schmelzp.: 189°.
e **Amidosalicylsäuren** verbinden sich mit **Furfurol.** Man erhält kleine rothe
lie sich mit rother Farbe in Alkohol lösen (SCHIFF, *A.* 201, 367).

nidosalicylsäure $C_7H_8N_2O_3 = OH.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H(CO_2H : OH : NH_2 : NH_2$
: 5). *Bildung.* Beim Versetzen von Dinitrosalicylsäuremethylester mit Jod-
und etwas Wasser (SAYTZEW, *A.* 133, 321). — Kleine Nadeln. Sehr wenig
kaltem Wasser, viel leichter in heißem; fast unlöslich in Alkohol. Leicht lös-
rdünnten Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Giebt mit Eisenchlorid erst
nrothe Färbung und dann einen schwarzen, flockigen Niederschlag. — $C_7H_8N_2O_3$.
uadratische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol. Die Lösungen
ich sehr bald beim Stehen. — $C_7H_8N_2O_3.2HJ + 1\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Tafeln. Sehr
ch in Wasser und Alkohol. — $C_7H_8N_2O_3.H_2SO_4 + H_2O$. Quadratische Prismen; schwer
Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

nidosalicylsäure $C_8H_8N_2O_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Amidosalicyl-
geschmolzenen Harnstoff. $C_7H_7NO_3 + CH_4N_2O = C_8H_8N_2O_4 + NH_3$ (GRIESS,
. — Kleine Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

oxamidosalicylsäure $C_{15}H_{12}N_2O_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Uramido-
re auf 200°. $2C_8H_8N_2O_4 = C_{15}H_{12}N_2O_7 + CO(NH_2)_2$ (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 235).
skopische Nadeln. Fast unlöslich in kochendem Wasser und Alkohol.

oamidosalicylsäure $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(NH_2).CO_2H(CO_2H:OH:NH_2$:
: 2 : 3 : 5). *Bildung.* Bei partieller Reduktion von Dinitrosalicylsäure (BAB-
12, 1345). — Krystalle. Schmelzp.: 220°. Wird in dieser Säure die Amido-
egen Wasserstoff ausgetauscht, so resultirt (a-)m-Nitrosalicylsäure.

osalicylsäure $C_7H_4N_2O_3 = OH.C_6H_3\langle{N \atop CO_2}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von
r Säure in eine alkoholische Lösung von salzsaurer Amidosalicylsäure (SCHMITT,
384; vrgl. GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 362). — Feine Nadeln. Lässt sich aus
Alkohol umkrystallisiren, zerfällt aber bei längerem Kochen mit Alkohol unter
von Salicylsäure. Löst sich in Salzsäure, HBr, HNO_3, indem Verbindungen
n Säuren entstehen. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure entsteht aber so-
salicylsäure. Geht beim Erhitzen mit Mercaptan auf 170° in Salicylsäure über.
$_3 + 2C_2H_5(SH) = C_7H_6O_3 + N_2 + (C_2H_5)_2S_2$ (SCHMITT, MITTENZWEY, *J. pr.* [2]
— $C_7H_4N_2O_3.HCl + H_2O$. Lange Prismen; wird durch Wasser unter Rücklassung
osalicylsäure zerlegt. — $(C_7H_4N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch; durch Wasser zer-

benzolsalicylsäure $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim
en von (1 Mol.) Diazobenzolnitrat mit einer alkalischen Lösung von (1 Mol.)
re (STEBBINS, *B.* 13, 716). — Orangerothe Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht
Alkohol. Giebt bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl eine Sulfonsäure
$_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$, die in gelben Nadeln krystallisirt, sich schwer in Wasser
t in Alkohol löst. Vermuthlich ist mit dieser Sulfonsäure identisch die

yl-p-Azobenzolsulfonsäure $C_{13}H_{10}N_2SO_6 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$.
. Beim Eintragen von Salicylsäure in eine Lösung von p-Diazobenzolsulfon-
$H_4N_2.SO_3$ in Kalilauge (GRIESS, *B.* 11, 2196). — Goldgelbe Nadeln. Schwer
heißem Wasser, leichter in Alkohol, gar nicht in Aether. — $Ba(C_{13}H_9N_2SO_6)_2$.
e, wässrige Lösung der freien Säure giebt mit $BaCl_2$ einen hellgelben Niederschlag, der
Kochen in unregelmässig sechsseitige Blättchen verwandelt. Schwer löslich in kochen-
er.

naphtalinsalicylsäure $C_{17}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_7.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H(CO_2H:OH:N_2$
). *Bildung.* Entsteht, neben einem braunen, in Wasser unlöslichen Zer-
rodukte des Diazonaphtalins, beim Eintragen einer Lösung von Diazonaphtalin-
n eine Lösung von Natriumsalicylat (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 747). Das
azosalicylsaure Salz wird aus der Lösung durch NaCl ausgefällt. — Die freie
rd aus dem Natriumsalz durch HCl gefällt. Sie krystallisirt aus kochendem
Zerfällt beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure in Naphtylamin und (a-)m-Amido-
re. — $Na.C_{17}H_{11}N_2O_3$. Krystalle, löslich in 1420 Thln. kalten und in 644 Thln.
Wassers.

Thiosalicylsäure $C_7H_6O_2S = OH.C_6H_4.CO.SH$. *Bildung.* Aus Salicylsäurechl $OH.C_6H_4.COCl$ und KHS (CARIUS, *A.* 129, 11). — Bräunlichgelbe, amorphe, di scheinende Masse. Unlöslich in Wasser. Die Salze sind amorph. — Das Baryum $Ba(C_7H_5O_2S)_2$ wird durch Fällen einer verdünnten, alkoholischen Lösung der Säure mit Ba acetat erhalten.

Salicylschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = SO_4H.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* In eine Li von 10 Thln. Salicylsäure und 8 Thln. Aetzkali in 25 Thln. Wasser werden, unter schwa Erwärmen, allmählich 17 Thle. Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ eingetragen. Nach 1 Stunde ve man das Gemenge mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 90 %) und fällt das Filtra dem gleichen Volumen Aether (BAUMANN, *B.* 11, 1914). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Spiefse. Leich lich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. durch Säuren (sogar verdünnte Essigsäure) äufserst leicht zersetzt in Salicylsäure und Sulfat. trockne Salz zersetzt sich nicht bei 150°, wohl aber bei 180—190° in Kaliumsulfat und Sa anhydride. $K_2.C_7H_4SO_6 = K_2SO_4 + C_7H_4O_2$.

Salicylsulfonsäure $C_7H_6SO_6 = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Beim Zusam bringen von Salicylsäure mit Schwefelsäureanhydrid (MENDIUS, *A.* 103, 45). En auch beim Erwärmen von Salicylsäure mit Vitriolöl (REMSEN, *A.* 179, 107). — Kryst beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung, in langen, dünnen Nadeln. Schm 120°. In jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig; bleibt Erhitzen mit Salpetersäure unverändert. Giebt beim Kochen mit Königswasser Chl Zerfällt in höherer Temperatur in Salicylsäure, Phenol u. s. w. Erzeugt mit Eisenc eine intensiv rothviolette Färbung. Beim Schmelzen mit Aetzkali werden nur S säure und Phenol erhalten (REMSEN).

Salze: MENDIUS. — $Na.C_7H_5SO_6 + 2H_2O$. Rhombische Blättchen; — $Na_2.C_7H_4$ $3H_2O$. Irreguläre, sechsseitige Prismen. — $K.C_7H_5SO_6 + 2H_2O$. Sehr feine Nadeln; löslich in Wasser, nicht in Weingeist; — $K_2.C_7H_4SO_6 + 2H_2O$. Aeufserst löslich in W sehr wenig in Alkohol; — $K_2.C_7H_4SO_6.K.C_7H_5SO_6 + H_2O$. — $KNa.C_7H_4SO_6 + 4H_2O$. — $Mg.C_7$ $3H_2O$. — $Ca.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Sehr kleine Nadeln, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_7H_4S$ $4H_2O$. Sechsseitige Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.C_7H_4$ $3H_2O$. — $Pb.C_7H_4SO_6$. Warzen; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu.C_7$ Aeufserst leicht löslich in Wasser; — $Cu.C_7H_4SO_6.Cu(OH)_2 + H_2O$. Grünes Pulver, u in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem.

Diäthylester $C_{11}H_{14}SO_6 = C_7H_4SO_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersal Jodäthyl (MENDIUS). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°. Unlös Wasser, leicht in Alkohol.

Isosalicylsulfonsäure (?). Durch Erwärmen von Salicylsäure mit Vitriolöl REMSEN (*A.* 179, 107) eine mit der Säure von MENDIUS identische Salicylsulfonsä Hauptprodukt. Die Säure, an Kali gebunden, gab das Salz $K_2.C_7H_4SO_6 + 2H_2O$; a Mutterlaugen dieses Salzes krystallisirten aber grofse Prismen $K_2.C_7H_4SO_6 + 1$ vielleicht das Salz einer isomeren Säure. Mit Kali geschmolzen liefert dieses Sal cylsäure und Phenol, ganz wie das Salz der MENDIUS'schen Säure.

Nitrosalicylsulfonsäure $C_7H_5NSO_8 = OH.C_6H_2(NO_2)(SO_3H).CO_2H$. *Bi* Beim Erhitzen von (a-)m-Nitrosalicylsäure mit rauchender Schwefelsäure (MA 10, 1701). — $Ba_3(C_7H_2SO_8)_2 + 12H_2O$. Haarfeine, gelbe Nadeln.

Amidosalicylsulfonsäuren. 1. $C_7H_7NSO_6 + H_2O = OH.C_6H_2(NH_2)(SO_3H)$ *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosalicylsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (M — Farblose Nadeln.

2. $C_7H_7NSO_6 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (a-)m-Amidosalicylsäu rauchender Schwefelsäure (MANDT). — Farblose Nadeln. — $Ca(C_7H_6SO_6)_2 + 5H_2O$. Warzen.

2. m-Oxybenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Amidobenzoësäu salpetriger Säure (GERLAND, *A.* 91, 189). Beim Schmelzen von m-Benzoësulf $SO_3H.C_6H_4.CO_2H$ (BARTH, *A.* 148, 33; vrgl. REMSEN, *Z.* 1871, 81 u. 199), m-Chl zoësäure (DEMBEY, *A.* 148, 222) oder m-Kresol (BARTH, *A.* 154, 361) mit Aetzk *Darstellung.* Man schmilzt 1 Thl. benzoësulfonsaures Kalium mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Aetzka etwas Wasser in einer Silberschale, übersättigt die Schmelze mit Schwefelsäure und schütt Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Wasser uml lisirt, zweckmäfsig unter Zusatz von Thierkohle. Spuren beigemengter Benzoësäure entfen durch CS_2 (BARTH, *A.* 148, 34). — Krystallisirt aus Wasser in, zu kleinen Warze einigten, Nadeln. Schmelzp.: 200° (Fischer, *A.* 127, 148); destillirt unzersetzt. Schmeck *1 Thl.* Säure löst sich in 265 Thln. Wasser von 0° (OST, *J. pr.* [2] 17, 232), in 108,

›n 18° (FITTICA, *B.* 11, 1208); leicht löslich in heißem Wasser. Spec. Gew. = 1,473 :HRÖDER, *B.* 12, 1611). Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Wird, in ösung, von Natriumamalgam in m-Oxybenzylalkohol $OH.C_6H_4.CH_2.OH$ über- Unterschied der m-Oxybenzoësäure von der o- und p-Säure). Beim Erhitzen ›enzoësäure mit conc. Schwefelsäure entstehen 3 Isomere des Alizarins $C_{14}H_8O_4$:, RÖMER, *B.* 11, 1176). Die Alkalisalze der m-Oxybenzoësäure zersetzen sich ihr hoher Temperatur unter Abgabe von sehr wenig Phenol; eine Umwandlung ‹ybenzoësäure in eine isomere Säure findet dabei nicht statt. Die zweibasischen ›e ($C_7H_4O_3.Me_2$) liefern, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome, keine mehrbasischen KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 433). m-Oxybenzoësäure, mit 8—10 Thln. Aetznatron ird erst bei 300° angegriffen, dabei entsteht wenig Phenol (BARTH, *B.* 12, 1257). insalz zerfällt, in der Hitze, in Anilin, Oxybenzoësäure und wenig Oxybenzoë- d. Das Methylaminsalz zerfällt in Methylamin und Oxybenzoësäure; das Tetr- ıalz in Oxybenzoësäureäthylester und Triäthylamin; das Triäthylphenyliumsalz nzoësäureäthylester und Diäthylanilin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 437).

;e: BARTH, *A.* 148, 35. — $NH_4.C_7H_5O_3$. — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Im Wasser ziem- t löslich (DEMBEY, *A.* 148, 223). — $Ba(C_7H_5O_3)_2$. Gummiartig. — $Cd(C_7H_5O_3)_2$. ler Nadeln. — $Tl.C_7H_5O_3$. Prismen; leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in - $Tl_2.C_7H_4O_3$. Prismen. In Wasser leichter löslich als das einbasische Salz (KUPFER- *pr.* [2] 16, 434). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Grünliche Nadeln.

benzoëmethyläthersäure (Methoxylbenzoësäure) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von (1 Mol.) Oxybenzoëmethyläthersäure mit (2 Mol.) KOH und Iodmethyl auf 140° entsteht Oxybenzoëmethyläthersäuremethylester, welcher beim ıit Kalilauge in Holzgeist und Methoxylbenzoësäure zerfällt (GRAEBE, SCHULTZEN, 352). m-Kresol-methyläther $CH_3O.C_6H_4.CH_3$ wird von Chamäleonlösung zu benzoësäure oxydirt (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 887). Aus Bromphenolmethyl- $.C_6H_4.OCH_3$ mit Kohlensäure und Natrium (KÖRNER, *J.* 1867, 414). — Lange aus Wasser). Schmelzp.: 95° (GR., SCH.); 106—107° (O., PF.). Leicht löslich ol, Aether und in heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Sublimirt unzer- $Ca(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$ (GR., SCH.); hält $4H_2O$ (O., PF.).

benzoësäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Be- von Oxybenzoësäure mit Alkohol und Salzsäure (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, ıs dem Monokaliumsalz und Jodäthyl bei 130° (K. HEINTZ, *A.* 153, 337). — us Aether). Schmelzp.: 72°; Siedep.: 282° (H.). Gesteht beim Uebergießen mit tronlauge zu einem Krystallbrei des in Wasser und Alkohol leicht löslichen $aO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$.

benzoëäthyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethyl- steht beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) auf 140° (HEINTZ, *A.* 153, 331). Beim Behandeln von m-Diazobenzoësulfat (SO_4H) CO_2H mit Alkohol (FITTICA, B. 11, 1209). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 137°. ; unzersetzt. Löslich in Alkohol und Aether, schwerer in kochendem Wasser, nicht in kaltem. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallaggregate. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. iederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln.

ıylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_7H_4O_3(C_2H_5)_2$. Siedep.: 263°; spec. Gew. = 1,0875 bei 0°; i 20° (H.)

benzoësäureamid $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen :tersaurem Diazobenzamid $NO_3.N_2.C_6H_4.CO.NH_2$ mit Wasser (GRIESS, *Z.* 1866, 1). benzoësäureäthylester und conc. Ammoniak (SCHULERUD, *J. pr.* [2] 22, 290). — ättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 167° (SCH.). Schwer löslich in kaltem, heißem Wasser und in Alkohol oder Aether, unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. ; bitter.

benzoësäureanilid $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *Darstellung.* Man 0 Thle. Oxybenzoësäure mit 34 Thln. Anilin zusammen und gießt auf das erkaltete llmählich 20 g PCl_3. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, in Natronlauge gelöst ösung mit HCl gefällt. Den Niederschlag krystallisirt man aus verdünntem Alkohol FERBERG, *J. pr.* [2] 16, 442). — Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Schwer löslich :, CS_2, Benzol; unlöslich in Chloroform und Wasser, leicht löslich in Alkohol. t sich mit Basen. Sehr beständig; zerfällt nicht beim Kochen mit Alkalien, rst beim Schmelzen damit.

hippursäure $OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ — s. S. 1155.

benzonitril $C_7H_5NO = OH.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Beim Kochen von schwefel- Diazobenzonitril $HSO_4.N_2.C_6H_4.CN$ mit Wasser (GRIESS, B. 8. [illegible] Beim Er-

hitzen von m-Oxybenzoësäure im Ammoniakstrome auf 220—230° (aus o- und benzoësäure entsteht auf diese Weise kein Nitril); eine sehr kleine Menge des entsteht auch beim Destilliren von Oxybenzoësäure mit Rhodankalium (SMITH, J. 16, 221). — Kleine, rhombische Prismen (aus Alkohol) oder Blättchen (aus V Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem ' Schmeckt intensiv süfs und zugleich stark beifsend. Zerfällt beim Erhitzen m säure in NH_3 und Oxybenzoësäure.

Jodoxybenzoësäure $C_7H_5JO_3 = OH.C_6H_3J.CO_2H$. *Bildung.* Beim Be einer alkoholischen Lösung von Oxybenzoësäure mit Jod und Quecksilberoxyd (WE *A.* 174, 105). — Feine Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser.

Nitrooxybenzoësäuren $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. 1. Säure aus benzoësäure. *Bildung.* Beim Auflösen von Oxybenzoësäure in Salpetersäu Gew. = 1,36) (GERLAND, *A.* 91, 192). — Rhombische Krystalle. Diese Säure m einer der nachfolgenden identisch sein, da theoretisch nur 4 isomere Nitrooxybenz möglich sind. — $K.C_7H_4NO_5$. Goldgelbe Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in ka Wasser.

Nitril $C_7H_4N_2O_3 = OH.C_6H_3(NO_2).CN$. *Bildung.* Durch Auflösen von O nitril in rauchender Salpetersäure (SMITH, *J. pr.* [2] 16, 227). — Krystalle. Sc 182—183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, löslich in Alko Aether. Färbt sich mit Eisenchlorid intensiv dunkelroth. Verbindet sich mit I leicht löslichen Salzen.

2. (a-)o-Nitrooxybenzoësäure $C_7H_5NO_5 + H_2O (CO_2H : OH : NO_2 = 1:3:($ *dung.* Beim Kochen von (a-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Kalilauge (GRIES 1733). — Honiggelbe Nadeln oder dicke Prismen (aus Wasser). Sehr leicht l Wasser, Alkohol, Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwa braun gefärbt. Schmelzp. 169°. Schmeckt schwach sauer. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 6H_2$ rothe Prismen, leicht löslich in Wasser.

3. (v-)o-Nitrooxybenzoësäure $C_7H_5NO_5 + H_2O (CO_2H : NO_2 : OH : 1:2:$ *dung.* Beim Kochen von (v-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Kalilauge (GRIES 1734). — Krystallisirt, beim langsamen Verdunsten, in Tafeln und Prismen, sonst lichweifsen, länglich vierseitigen Blättchen. Schmelzp.: 178°. Schmeckt intensiv Wasser etwas schwerer löslich als (a-)o-Nitrooxybenzoësäure.

4. (s-)m-Nitrooxybenzoësäure $(CO_2H : OH : NO_2 = 1:3:5)$. *Bildung.* aus (s-)m-Nitro-m-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen OH (GR 10, 1704). — Gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag. Kaum löslich in Wass in Alkohol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Die Salze krystalliren meist sc

5. p-Nitrooxybenzoësäure $(CO_2H : OH : NO_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Durc von p-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 5, 856). — Lange, ge chen. Schmelzp.: 230°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser. — $Ba.C_7H_3NO$ Gelbrothe, in Wasser fast unlösliche Blättchen.

Trinitrooxybenzoësäure $C_7H_3N_3O_9 = OH.C_6H(NO_2)_3.CO_2H$. *Bildung.* I wärmen von Diazoamidobenzoësäure $C_{14}H_{11}N_3O_4$ mit gewöhnlicher, starker Salp (GRIESS, *A.* 117, 28). Beim Eintragen von m-Amidobenzoësäure in rauchender säure (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 11). — Grofse, glasglänzende Krystalle (a Schwefelsäure). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmeckt intens Schmilzt beim Erhitzen und verpufft dann heftig. — $NH_4.C_7H_2N_3O_9$. Gelbe Säulen — $Ba.C_7HN_3O_9 + 3H_2O$. Hochgelbe, dicke Nadeln. Ziemlich leicht löslich in ka heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Sehr explosiv (G.). — $Ag_2.C_7HN_3O_9$. Gelbe, Krystalle.

Eine Trinitrooxybenzoësäure $C_7H_3(NO_2)_3O_3 + H_2O$ entsteht, neben Te anthraflavon, durch halbstündiges Kochen von roher Anthraflavinsäure (Einw produkt von verd. Schwefelsäure auf m-Oxybenzoësäure) mit 30—40 Thln. Salp (spec. Gew. = 1,4). Durch Zusatz von Wasser wird fast alles Tetranitroanthraflavo fällt, während die Trinitrooxybenzoësäure in Lösung bleibt (SCHARDINGER, *B.* Zur Reinigung neutralisirt man die Säure mit $CuCO_3$ und wäscht das, aus der und eingedampften Lösung auskrystallisirte, Kupfersalz mit absolutem Alkohol. - und Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt hierbei zum Theil schon sublimirend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Ae Wasserdämpfen flüchtig. Verpufft bei raschem Erhitzen. — $Ba.C_7HN_3O_9 + 2H_2O$ Nadeln, leicht löslich in Wasser. Explodirt bei 299°. — $Cu.C_7HN_3O_9 + 5H_2O$. Lan Nadeln. Explodirt, bei raschem Erhitzen, bei 237°.

Jodnitrooxybenzoësäure $C_7H_4NJO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. *Bildung* Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrooxybenzoësäure mit Jod und Qu

...d (WESELSKY, *A.* 174, 109). — Citronengelbe, kleine Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $Ba(C_7H_3NJO_5)_2 + 6H_2O$. Dunkelmorgenrothe, mikroskopische Nadeln.

Oxybenzoëazobenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_5 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben viel m-Oxybenzoësäure und einer braunen amorphen Säure, wenn die wässerige Lösung von salpetersaurer m-Diazobenzoësäure einige Tage mit $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ in Berührung bleibt (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 106). $2C_7H_5(N_2.NO_3)O_2 + H_2O = C_{14}H_{10}N_2O_5 + 2HNO_3 + N_2$. Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von m-Oxybenzoësäure mit schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure und Fällen der Lösung mit Salzsäure. $C_7H_5(N_2.SO_4H)O_2 + C_7H_6O_3 = C_{14}H_{10}N_2O_5 + H_2SO_4$ (GRIESS, *B.* 9, 630). — Goldgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem Alkohol und Aether. Verpufft schwach beim Erhitzen. — $Ag_2.C_{14}H_8N_2O_5$. Gelber, schleimiger Niederschlag.

Oxybenzoëdiazobenzoësäure $C_{21}H_{14}N_4O_7 = OH.C_6H_2(CO_2H).(N_2.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von salpetersaurer m-Diazobenzoësäure mit Soda. $3C_7H_5(N_2.NO_3)O_2 + H_2O = C_{21}H_{14}N_4O_7 + 3HNO_3 + N_2$ (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 107). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Oxybenzoëazobenzoësäure mit schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure. $C_7H_5(N_2.SO_4H)O_2 + C_{14}H_{10}N_2O_5 = C_{21}H_{14}N_4O_7 + H_2SO_4$ (GRIESS, *B.* 9, 630). — Braunrothe Körner oder kurze, dicke Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $Ag_4.C_{21}H_{10}N_4O_7$. Rothbrauner Niederschlag.

Thiooxybenzoësäure $C_7H_6O_2S = SH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzoësulfonsäurechlorid $SO_2Cl.C_6H_4.COCl$ in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure (FRERICHS, *B.* 7, 793). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 146—147°. Die trockne Säure ist unzersetzt flüchtig. Geht im feuchten Zustande, an der Luft, sehr leicht in Dithiooxybenzoësäure über. Ziemlich leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. — $Ba(C_7H_5O_2S)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Fast weifser, krystallinischer Niederschlag. — $Hg(C_7H_5O_2S)_2$. Haarfeine, farblose Nadeln. — $Pb.C_7H_4O_2S + 3H_2O$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag. — $(C_7H_5O_2S)Cu(OH)$. Grüner Niederschlag. — $Ag.C_7H_5O_2S$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag.

Dithiooxybenzoësäure $C_{14}H_{10}S_2O_4 = S(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von feuchter Thiooxybenzoësäure an der Luft oder schneller durch Versetzen einer wässerigen Thiooxybenzoësäurelösung mit Bromwasser (FRERICHS, *B.* 7, 794; HÜBNER, UPMANN, *Z.*, 1870, 294). Beim Zerlegen des Golddoppelsalzes von m-Diazobenzoësäure mit $H_2S.3C_7H_5(N_2.Cl)O_2 + 2H_2S = C_{14}H_{10}S_2O_4 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) $+ 3HCl + 6N$ (GRIESS, *J. pr.* (2) 1, 102). — Nadeln. Schmelzp.: 242—244°. Kaum löslich in kochendem Wasser; schwer löslich in Alkohol. — $(NH_4)_2.C_{14}H_8S_2O_4 + 2H_2O$ (H., U.). — $Ca.C_{14}H_8S_2O_4 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag (H., U.). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Farbloser, krystallinischer Niederschlag. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Unlöslicher Niederschlag (F.). — $(Cu.OH)_2.C_{14}H_8S_2O_4 + 5H_2O$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelblichweifser Niederschlag.

Bromthiooxybenzoësäure $C_7H_5BrSO_2 = SH.C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln des Chlorids der Brombenzoësulfonsäure (dargestellt aus Brombenzoësäure und SO_3) mit Zinn und Salzsäure (FRERICHS, *B.* 7, 795). — Blätter. Schmelzp.: 192—194°. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_7H_3BrSO_2 + 3H_2O$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Dibromdithiooxybenzoësäure $C_{14}H_8Br_2S_2O_4$ (?). *Bildung.* Durch Behandeln des Chlorids der Brombenzoësulfonsäure mit Zinn und Salzsäure stellte ROETERS (*Z.*, 1871, 89; vrgl. HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 295) eine Bromthiooxybenzoësäure dar, deren hoher Schmelzpunkt es wahrscheinlich macht, dass sie eine Dibromdithiooxybenzoësäure war. — Krystalle. Schmelzp.: 242—243°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Durch anhaltendes Behandeln mit Natriumamalgam geht sie in eine Thiooxybenzoësäure über, die bei 206° schmilzt und sich sehr schwer in kochendem Wasser löst.

$Ba.C_{14}H_6Br_2S_2O_4$. Weifser Niederschlag, etwas löslich in kochendem Wasser. — $Zn.\bar{A}$. Niederschlag, unlöslich in Wasser. $Pb.\bar{A}$. In Wasser unlöslicher Niederschlag.

Oxybenzoëschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = SO_4H.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von oxybenzoësaurem Kalium mit Kaliumpyrosulfat (BAUMANN, *B.* 11, 1915). Findet sich im Harn von Hunden und Menschen nach dem Einnehmen von Oxybenzoësäure (BAUMANN, HEITER, *H.* 1, 244). — *Darstellung.* Wie Salicylschwefelsäure (S. 1444). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Zerfliefsliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung. Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure oder mit alkoholischem Kali in Oxybenzoësäure und Schwefelsäure.

Oxybenzoësulfonsäuren $C_7H_6SO_6 = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. 1. **Säure aus Oxybenzoësäure.** $C_7H_6SO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von Oxy-

benzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid (BARTH, *A.* 148, 38). — *Darstellung*: [illegible] *A.* 152, 102. — Zeisiggrüne Nadeln (aus Wasser). Zerfließlich. Sehr leicht löslich [illegible] Alkohol, fast unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung. Schmelzp.: 208°. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (BARTH) und eine andere Säure, die Krystallwasser enthält, bei 189° schmilzt und mit Eisenchlorid keine Färbung erzeugt (REMSEN, *Z.* 1871, 295). — $Ba.C_7H_4SO_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cd(C_7H_5SO_6)_2 + 2H_2O$. Zerfließliche Krystallwarzen (S.). — $Pb_3(C_7H_3SO_6)_2$. Amorpher Niederschlag, den Bleiessig in einer Lösung der Säure hervorbringt (S.).

2. Isooxybenzoësulfonsäure. *Bildung.* Beim Auflösen von schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure in warmem Vitriolöl. $SO_4H.N_2.C_6H_4.CO_2H = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H + N_2$ (GRIESS, *J.* 1864, 351). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch starke Salpetersäure in Schwefelsäure und Trinitrooxybenzoësäure zersetzt. — $Ba.C_7H_4SO_6$. Schwerlösliche Prismen.

Säure $C_{14}H_{10}SO_8$. Schwefelsaure m-Diazobenzoësäure zersetzt sich, beim Erhitzen für sich auf etwas über 100°, unter heftiger Gasentwickelung, in Schwefelsäure, Isooxybenzoësulfonsäure und die in Wasser unlösliche, sehr beständige Säure $C_{14}H_{10}SO_8$ (GRIESS, *J.* 1864, 351).

Oxybenzoëdisulfonsäure $C_7H_6S_2O_9 = OH.C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H$. *Bildung.* Oxybenzoëtrisulfonsäure zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Baryumcarbonat, in Schwefelsäure und Oxybenzoëdisulfonsäure. $OH.C_6H(SO_3H)_3.CO_2H + H_2O = H_2SO_4 + (OH).C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H$ (KRETSCHY, *B.* 11, 862). Beim Erwärmen von Oxybenzonitril $OH.C_6H_4.CN$ mit rauchender Schwefelsäure auf 110° entsteht wahrscheinlich Oxybenzoëdisulfonsäure, neben Monosulfonsäure (SMITH, *J. pr.* [2] 16, 229). — $Ba_3(C_7H_3S_2O_9)_2 + 8H_2O$. Schuppen (K.).

Oxybenzoëtrisulfonsäure $C_7H_6S_3O_{12} + 4H_2O = OH.C_6H(SO_3H)_3.CO_2H + 4H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang auf 250° ein Gemenge von 10 g Oxybenzoësäure, 20 g Vitriolöl, 15 g P_2O_5 und 20 g SO_3. Den Röhreninhalt neutralisirt man mit Kalk, reinigt das Calciumsalz durch Umkrystallisiren aus Wasser und fällt die Lösung desselben durch Bleiessig. Der Niederschlag wird mit H_2S zerlegt (KRETSCHY, *B.* 11, 858). — Honiggelber Syrup. Hält bei 100° noch $4H_2O$. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv carminrothe Färbung. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali total verbrannt. Zerfällt bei längerem Kochen mit Baryumcarbonat in $BaSO_4$ und das Baryumsalz der Oxybenzoëdisulfonsäure. — $K_4.C_7H_2S_3O_{12} + 2H_2O$; — $K_5.C_7HS_3O_{12} + 2H_2O$. — $Ba_2.C_7H_2S_3O_{12}$ (bei 200°). Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in $BaSO_4$ und Oxybenzoëdisulfonsäuresalz. — $Cd_2.C_7H_2S_3O_{12} + 3H_2O$. — $Pb_5(C_7HS_3O_{12})_2 + 6H_2O$. Nadeln; löslich in kochendem Wasser; — $Pb_2.C_7H_2S_3O_{12} + 8H_2O$. Nadeln. — $Cu_2.C_7H_2S_3O_{12}$ (bei 225°).

Acetoxybenzoësäure $C_9H_8O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxybenzoësäure mit Acetylchlorid auf 100—110° (K. HEINTZ, *A.* 153, 340). — Krystallinisch. Schmelzp.: 127°. Löslich in heißem Wasser und leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Oxybenzoësäure und Essigsäure. Die Salze der Alkalien und Erden sind amorph und äußerst leicht löslich. Durch Erwärmen der Säure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) entsteht Nitroacetoxybenzoësäure.

Oxybenzursäure $C_9H_9NO_4 = (OH.C_6H_4.CO)NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Tritt im Harn auf, wenn m-Oxybenzoësäure einem Hunde eingegeben wird (BAUMANN, HERTER, *H.* 1, 260). — Nadeln.

3. p-**Oxybenzoësäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von p-Amidobenzoësäure mit salpetriger Säure (G. FISCHER, *A.* 127, 145). Beim Schmelzen mit Kali von Harzen [Benzoë, Aloë, Drachenblut: BARTH, HLASIWETZ, *A.* 134, 274, — Acaroïdharz: BARTH, HLASIWETZ, *A.* 139, 78], Carthamin (MALIN, *A.* 136, 117), Tyrosin (BARTH, *A.* 136, 11[illegible]), Phloretinsäure (BARTH, *A.* 152, 96), p-Kresol (BARTH, *A.* 154, 359), p-Benzoësulfonsäure (REMSEN, *A.* 178, 281), Benzoësäure (BARTH, *A.* 164, 141). Aus Anissäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (SAYTZEW, *A.* 127, 129) oder durch Schmelzen mit Kali (BARTH, *Z.* 1866, 650). Bittermandelöl giebt, beim Behandeln mit P_2O_5, ein Harz, aus welchem durch Schmelzen mit Aetzkali Benzoësäure und p-Oxybenzoësäure erhalten werden (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 139, 88). Beim Erhitzen von Phenolkalium im Kohlensäurestrome auf 170—210° (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 100) und ebenso beim Behandeln von Phenol mit Kalium und CO_2 bei 180°; behandelt man auf 130—150° erhitztes Phenol mit Kalium und Kohlensäure so bekommt man Salicylsäure und keine p-Oxybenzoësäure (KOLBE). Aus Phenolnatrium und CO_2 entstehen, namentlich bei niederer Temperatur

icylsäure, kleine Mengen p-Oxybenzoësäure (OST, *J. pr.* [2] 20, 208). Monocylat zerfällt bei 220° in CO_2, Phenol und p-Oxybenzoësäuresalz. $2C_7H_5O_3K = $ $O_2K + CO_2 + C_6H_5(OH)$ (KOLBE, *J. pr.* [2] 11, 24). Beim Erhitzen von nstoff mit alkoholischem Natron und Phenol auf 100° entstehen Salicyl- p-Oxybenzoësäure. $CCl_4 + C_6H_6O + 5NaOH = C_7H_5O_3.Na + 4NaCl + 3H_2O$ TIEMANN, *B.* 9, 1285); es wird hierbei mehr p-Oxybenzoësäure als Salicylsäure HASSE, *B.* 10, 2186). — *Darstellung.* Man mischt äquivalente Mengen Phenol und kali, erhitzt das Gemisch erst auf freiem Feuer und dann im Wasserstoffstrome bei zulezt im Kohlensäurestrome (bei 180°), so lange noch Phenol übergeht. Den Rückgt man mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus Wasser um (HARTMANN, *J. pr.* . — Kleine, monokline Prismen (aus Wasser); aus wässrigem Alkohol werden rystalle erhalten. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei t sich in 580 Thln. Wasser bei 0° (OST, *J. pr.* [2] 17, 232), in 126 Thln. ei 15° (SAYTZEW, *A.* 127, 131). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, hr wenig in Chloroform (Trennung von der Salicylsäure — KOLBE, *J. pr.* [2] und in CS_2 (Trennung von Benzoësäure — BARTH, HLASIWETZ, *A.* 134, 270). . = 1,468 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Zerfällt bei raschem Erhitzen fast in CO_2 und Phenol. Beim Erhitzen von 1 Thl. p-Oxybenzoësäure mit 8—10 ron tritt aber erst bei 355° Reaktion ein und nur ein Theil der Säure zerfällt nd Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). Giebt mit Eisenchlorid einen orphen Niederschlag. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid der p-Chlorbenzoësäure. natriumsalz zerfällt bei 240—250° glatt in CO_2, Phenol und Dinatriumsalz; itzen des Salzes, im Kohlensäurestrome auf 280—295° wird Salicylsäure ge- oberhalb 340° Di- und Tricarbonsäuren ($C_8H_6O_5$, $C_9H_6O_7$) (KUPFERBERG, *J.* 425). Das Salz des Teträthylammoniums zerfällt, bei der trocknen Destillation, in p-Oxybenzoësäureäthylester und Triäthylamin, theilweise in Triäthylamin, nd CO_2. I. $C_7H_5O_3.N(C_2H_5)_4 = C_7H_5O_3.C_2H_5 + N(C_2H_5)_3$; — II. $C_7H_5O_3.N(C_2H_5)_4$ $)_3 + C_6H_5.OC_2H_5 + CO_2$. Das Salz des Triäthylphenyliums $C_7H_5O_3.N(C_6H_5)(C_2H_5)_3$ der Hitze glatt in p-Oxybenzoësäureäthylester und Diäthylanilin; das Methyl- zerfällt in Phenol, CO_2, Methylamin; das Anilinsalz ebenso in Phenol, CO_2 n (KUPFERBERG).

: HARTMANN. — $NH_4.C_7H_5O_3 + H_2O$. — $C_7H_5O_3.Na + 5H_2O$. Tafeln. — $K.C_7H_5O_3$ — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.; SAYTZEW; LASIWETZ, *A.* 134, 272). — $Ba(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Rhomboëder (H.). Krystallisirt H_2O in Nadeln (BARTH, HLASIWETZ). — $Ba.C_7H_4O_3$. *Darstellung.* Durch Fällen schen Salzes mit Barytwasser (BARTH, *Z.* 1866, 646). — Sandiges Krystallpulver, ch in kaltem Wasser. — $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 8H_2O$. Körnige Krystalle. — $Cd(C_7H_5O_3)_2$ nd $6H_2O$. Krystallisirt aus heißen Lösungen in Nadeln mit $4H_2O$ (H.; SAYTZEW), langsamen Verdunsten mit $6H_2O$ (H.; BARTH, HLASIWETZ). Leicht löslich in Wasser. $_5O_3)_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen (charakterisches Salz) (BARTH, HLASIWETZ). — $)_2 + 6H_2O$. Kleine, hellbläulichgrüne Nadeln (BARTH, HLASIWETZ). — $Ag.C_7H_5O_3$. Lange Nadeln; ziemlich löslich in kochendem Wasser (SAYTZEW). Krystallisirt in Blättchen (BARTH, HLASIWETZ).

ylester $C_8H_8O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen äquivalenter Oxybenzoësäure, Aetzkali und Jodmethyl (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 250). — feln (aus Aether). Schmelzp.: 17°; Siedep.: 283°. Leicht löslich in Alkohol er, sehr wenig in heißem Wasser.

enzoëmethyläthersäure (Anissäure) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* ylester entsteht beim Erhitzen von p-Oxybenzoësäure mit 2 Mol. Aetzkali und lmethyl auf 120° (LADENBURG, *A.* 141, 245) und bei der Oxydation von p-Kresoler $CH_3.C_6H_4.OCH_3$ mit Chromsäuregemisch (KÖRNER, *Z.* 1868, 326). Beim Er- n p-Anisidinsenföl $CH_3O.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver wird Anissäurenitril ge- . SALKOWSKI, *B.* 7, 1012. Die freie Anissäure entsteht bei der Oxydation ol mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch (CAHOURS, *A.* aher auch bei der Oxydation von Anisöl, Fenchelöl (CAHOURS; HEMPEL, *A.* 59, ragonöl (von Artemisia Dracunculus) (LAURENT, *A.* 44, 313). Bei der Oxydation roth mit Salpetersäure wird ebenfalls Anissäure gebildet (ERDMANN, *J.* 1857, *arstellung.* Man gießt 1 Thl. Anisöl in eine 50° warme Lösung von 5 Thln. 20 Thln. Wasser und 10 Thln. Schwefelsäure. Die gefällte Anissäure wird mit ausgezogen und dann mit Salzsäure gefällt (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 248). — onokline (MÜGGE, *J.* 1879, 683; *J.* 1880, 375) Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: r.) (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 893). Siedep.: 275—280° (PERSOZ, *A.* 44, 311). . = 1,364—1,385 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Löslich in 2500 Thln. n 18° (ROSSEL, *A.* 151, 44), ziemlich leicht in kochendem, sehr leicht in Al-

[illegible] ... Zers[illegible] ... gegen [illegible] ... z. B. [illegible]

[illegible]

Methylester [illegible] ... 270° (L[illegible]).

Aethylester [illegible] ... schwerer als Wasser.

p-Oxybenzoësäureäthylester [illegible] ... Schmelzp. [illegible] ... Siedep. [illegible] ... (HARTMANN [illegible]). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in CHCl[illegible] und fast unlöslich in CS[illegible]. — $NaO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Fest. Leicht löslich in Wasser, Alk[illegible] Aether.

p-Oxybenzoëäthyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. [illegible] Kochen von p-Oxybenzoësäureäthyläther mit Kali [illegible] (LADENBURG, FITZ, A. 141, 2[illegible]) ... der Oxydation von p-Kresoläthyläther mit Essigsäure und K[illegible] (FUCHS, B. 2, [illegible]) Nadeln. Schmelzp.: 195°. Löst sich nur spurenweise in kochendem Wasser. — Ca[illegible] bei 150°. Krystallinischer Niederschlag: krystallisirt aus heißem Wasser in platten N[illegible] BaA_2 bei [illegible]. Krystallinischer Niederschlag. — AgA. Nadeln; fast unlöslich in k[illegible] Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Oxybenz[illegible] (2 Mol.), Aetzkali und (2 Mol.) Jodäthyl bei 120° (LADENBURG, FITZ). — Flüssig. 275°. Schwerer als Wasser und darin so gut wie unlöslich.

p-Oxybenzoësäurechlorid $OH.C_6H_4.COCl$ ist nicht bekannt.

p-Oxybenzoëmethyläthersäurechlorid (Anisylchlorid) $C_8H_7O_2Cl = CH_3O.C_6H_4.COCl$. *Darstellung.* Aus Anissäure und PCl_5 (CAHOURS, A. 70, 47). — Lange [illegible] nicht unzersetzt flüchtig (LOSSEN, A. 175, 284).

Anissäureanhydrid $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3O.C_6H_4.CO)_2O$. Kleine Nadeln (au[illegible] Schmelzp.: 99°. Destillirbar. Unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht in Alkohol und Aether (PISANI, A. 102, 284).

p-Oxybenzamid $C_7H_7NO_2 + H_2O = OH.C_6H_4.CO.NH_2 + H_2O$. *Darstellu[ng]* erhitzt 10 g p-Oxybenzoësäureäthylester mit 35 g wässrigem Ammoniak (von 33%) 10 [illegible] lang auf 130° (HARTMANN, J. pr. [2] 16, 50). — Nadeln. Verliert bei 100° das [illegible] wasser und schmilzt dann bei 162°. Fast unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, schwe[r] in Aether und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Wasser. — Na.C[illegible] Wird aus der alkoholischen Lösung des Amids durch Natronlauge krystallinisch gefällt. [illegible] in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch CO_2 zerlegt. — C_7H_7N[illegible] *Bildung.* Durch Ueberleiten von Salzsäuregas über das Amid. — Schmelzp.: 205—20[illegible] sich in Wasser, wird aber durch Erwärmen mit Wasser zersetzt.

Anisamid $C_8H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Anisylchlo[rid] Ammoniak (CAHOURS, A. 70, 47). — Prismen. Schmelzp.: 137—138°; Siede[p] (HENRY, B. 2, 666).

p-Oxybenzanilid $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Au[s] benzoësäure, Anilin und PCl_3 (KUPFERBERG, J. pr. [2] 16, 444). — Gelbliche Bl[illegible] Schmelzp.: 196—197°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, sehr sc[hwer] Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol.

Anisanilid $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der t[illegible] Destillation von Benzanishydroxamsäure (LOSSEN, A. 175, 292). — Rhombische Bl[illegible] Schmelzp.: 168—169°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Oxybenzonitril $C_7H_5NO = OH.C_6H_4.CN$. *Darstellung.* Man destillirt, in einem ...me von Wasserstoff oder Kohlensäure, ein Gemenge von 5 Thln. p-oxybenzoësaurem Ammo... ...mit 2 Thln. P_2O_5 (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 54). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: ... Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. — $Na.C_7H_4NO$ ... H_2O (?). Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Anisnitril $C_8H_7NO = CH_3O.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus Anisamid und PCl_5 (HENRY, ... 667). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 56—57°; Siedep.: 253—254°. ...slich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, sehr leicht in Alkohol und ...er.

m-Chlor-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5ClO_3 = OH.C_6H_3Cl.CO_2H(CO_2H:Cl:OH = 1:3:4)$. *...dung.* Bei der Einwirkung von Chlorgas auf p-oxybenzoësaures Silber (PELTZER, *A.* 146, ...); beim Erwärmen von p-Oxybenzoësäure mit $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 432). Beim ...itzen o-Chlorphenol mit CCl_4 und alkoholischem Kali auf 130° (HASSE, *B.* 10, 2192). — ...ine Nadeln. Schmelzp.: 169—170° (L.), 187,5—188° (O.); 164—165° (H.) Löslich in ...5 Thln. kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Subli...t unzersetzt. Giebt in conc. Lösung mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. ...m Behandeln mit PCl_5 entsteht das Chlorid der o-Dichlorbenzoësäure (L.). — ...$C_7H_4ClO_3)_2 + 6H_2O$ (HASSE).

Chloranissäure $C_8H_7ClO_3 = CH_3O.C_6H_3Cl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von ...orgas in geschmolzene Anissäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 23, 421; CAHOURS, *A.* 56, ...). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 176° (C.), 180° (L.). Destillirt unzersetzt. ...löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{10}H_{11}ClO_3 = C_8H_6ClO_3.C_2H_5$. Nadeln (CAHOURS).

Dichlor-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4Cl_2O_3 = OH.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man ...ärmt (1 Mol.) p-Oxybenzoësäure mit (2 Mol.) $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 434). — Kleine, ...e Nadeln. Schmelzp.: 255—256°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in ...fsem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt. Giebt in conc. Lösung, mit ...enchlorid, einen braunen Niederschlag.

Dichloranissäure $C_8H_6Cl_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben ...loranil, beim Kochen von Anissäure mit $KClO_3$ und Salzsäure (REINECKE, *Z.* 1866, ...). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Unlöslich in Wasser.

Brom-p-Oxybenzoësäure kann nicht durch direktes Bromiren von p-Oxybenzoë...re dargestellt werden. Versetzt man eine verdünnte, wässrige Lösung dieser Säure, in ... Kälte, mit Bromwasser, so wird Tribromphenol gefällt (HLASIWETZ, BARTH, *A.* ..., 276).

Bromanissäure $C_8H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen ... Anissäure mit Brom (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 23, 422; CAHOURS, *A.* 56, 311), am ...sten unter heifsem Wasser (H. SALKOWSKI, *B.* 7, 1013). — Nadeln. Schmelzp.: ...—214° (S.). Destillirt unzersetzt. Sublimirt in Blättchen. Unlöslich in Wasser, ...lich in Alkohol und Aether.

Der **Methylester** $CH_3.C_8H_6BrO_3$ krystallisirt in kleinen Prismen, der **Aethylester** $C_2H_5.C_8H_6BrO_3$ in langen Nadeln (aus Alkohol) (CAHOURS).

Dibromanissäure $C_8H_6Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man erhitzt ...issäure mit Brom und Wasser auf 120° (REINECKE, *Z.* 1866, 366). — Lange Nadeln. ...hmelzp.: 207°. Sublimirt. Geht bei weiterem Erhitzen mit Brom und Wasser in Tri...omanisol und dann in Bromanil über.

Jod-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5JO_3 + \frac{1}{2}H_2O = OH.C_6H_3J.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* ...n kocht p-Oxybenzoësäure mit Wasser, Jod und Jodsäure (PELTZER, *A.* 146, 288). — Kleine ...adeln (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 192°. ...slich in 576 Thln. kalten Wassers, viel leichter in kochendem Wasser, sehr leicht in ...lkohol und Aether. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Giebt mit Eisenchlorid einen ...hmutzigbraunen Niederschlag. — $Na.C_7H_4JO_3 + 6H_2O$. Lange, monokline Krystalle; sehr ...icht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Na_2.C_7H_3JO_3$. Nadeln. — $Ba(C_7H_4JO_3)_2 + 7H_2O$. ...ombische Tafeln. — $Ag.C_7H_4JO_3$. Pulveriger Niederschlag, kaum löslich in Wasser.

Jodanissäure $C_8H_7JO_3 = CH_3O.C_6H_3J.CO_2H$. *Bildung.* Aus Diazoamido...issäure und HJ (GRIESS, *A.* 117, 54). Beim Erhitzen von Anissäure mit Jod und ...dsäure auf 145—150° (PELTZER, *A.* 146, 302). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: ...34,5° (P.). Kaum löslich in heifsem Wasser, löslich in 165 Thln. kalten Aethers. ...ublimirt in Blättchen. — $Na.C_8H_6JO_3 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Käsiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Nieder...hlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in mikroskopischen Blättchen.

Aus der Amidoanissäure *stellte* GRIESS (*A.* 117, 54) eine **Jodanissäure** dar, die

in sehr kleinen Nadeln krystallisirte und sich leicht in Alkohol und Aether löste. Vielleicht ist sie mit der obigen Säure identisch.

Dijod-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4J_2O_3 = OH.C_6H_2J_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Oxybenzoësäure mit Wasser, Jod und Jodsäure (PELTZER, *A.* 146, 294). — Kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in siedendem Wasser (Unterschied und Trennung der Dijod-p-Oxybenzoësäure von der Monojod-Oxybenzoësäure). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_7H_3J_2O_3 + 7H_2O$. Nadeln. — $Na_2.C_7H_2J_2O_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen der Säure mit überschüssiger Soda. — Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_7H_2J_2O_3 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_2J_2O_3$. Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_7H_2J_2O_3$. Niederschlag; bläht sich beim Verkohlen stark auf. — $Ag.C_7H_3J_2O_3$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Bläht sich beim Erhitzen auf und verpufft dann heftig. — $Ag_2.C_7H_2J_2O_3$. Gelber Niederschlag.

Nitro-p-Oxybenzoësäuren $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. 1. Säure aus p-Oxybenzoësäure. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Oxybenzoësäure in einem Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 6 Vol. Wasser (BARTH, *Z.* 1866, 647). — Krystalle. — Der Aethylester krystallisirt.

2. m-Nitro-p-Oxybenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : OH = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Kochen von m-Nitro-p-Amidobenzoësäure mit Kalilauge. $C_6H_3(NO_2)(NH_2).CO_2H + H_2O = NH_3 + C_6H_3(NO_2)(OH).CO_2H$ (GRIESS, *B.* 5, 856). Entsteht in kleiner Menge, neben (v-)m-Nitrosalicylsäure, beim Erhitzen von Nitrophenol mit CCl_4 und alkoholischem Kali (HASSE, *B.* 10, 2188). — Weißgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in heißem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Hält Krystallwasser (HASSE).

Mit dieser Säure ist wahrscheinlich die Nitrooxybenzoësäure identisch, welche, neben Dinitrophenol und mehreren anderen Körpern, beim Einleiten von salpetriger Säure in ätherische Lösung von Protokatechusäure entsteht (GRUBER, *B.* 12, 520). Dieselbe krystallisirt aus Wasser in Nadeln, schmilzt bei 178° und löst sich leicht in heißem Wasser, sowie in kaltem Alkohol oder Aether. — $Ba.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Tiefroth, in Wasser sehr schwer löslich.

Nitranissäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anissäure oder Anisöl mit Salpetersäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 23, 418; CAHOURS, *A.* 41, 71). — *Darstellung.* Man tröpfelt 1 Thl. Anisöl in 10 Thle. warme Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), erhitzt kurze Zeit bis zum Sieden und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird mit Ammoniak ausgezogen und das umkrystallisirte Ammoniaksalz durch HCl zerlegt (SALKOWSKI, *A.* 163, 6). — Kleine Nadeln (aus Wasser), große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187° (SALKOWSKI). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 220° in o-Nitrophenol, CO_2 und Holzgeist (SALKOWSKI, RUDOLPH, *B.* 10, 1254). Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 140—170° entsteht m-Nitro-p-Amidobenzoësäure (SALKOWSKI, *A.* 173, 53).

Salze: ENGELHARDT, *A.* 108, 243. — $Na.C_8H_6NO_5 + H_2O$. Gelbe, platte Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$. Flockiger Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Explodirt heftig beim Glühen. — $Ag.\bar{A}$. Unlöslicher Niederschlag (CAHOURS).

Methylester $C_9H_9NO_5 = C_8H_6NO_5.CH_3$. Große, gelbliche Blätter. Schmelzp.: 100° (CAHOURS, *A.* 56, 315).

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_8H_6NO_5.C_2H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 98—100° (CAHOURS).

Nitril $C_8H_6N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CN$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Anisnitril in sehr conc. Salpetersäure (HENRY, *B.* 2, 668). Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

(v-)m-**Dinitro-p-Oxybenzoësäure** $C_7H_4N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H (CO_2H : NO_2 : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kochende wässrige Lösung von Chrysanissäure (Dinitro-p-Amidobenzoësäure) oder beim Kochen derselben mit Kalilauge (SALKOWSKI, *A.* 163, 36). — Große, dünne, hellgelbe oder hellbronzefarbene, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 235—237°. Wenig löslich in kaltem, besonders säurehaltigem Wasser, ziemlich reichlich in heißem, leicht in Alkohol und Aether. — $K.C_7H_3N_2O_7$. Schmale, gelbe Blättchen. Löst sich in 135 Thln. Wasser von 16,5°. — $K_2.C_7H_2N_2O_7 + 2H_2O$. Orangerothe, trikline Krystalle. Löslich in 3,1 Thln. Wasser von 16,5°. — $Ba(C_7H_3N_2O_7)_2 + 5H_2O$. Feine, lange, gelbe Nadeln. — $Ba.C_7H_2N_2O_7 + 3^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Durch Sättigen der Säure mit $BaCO_3$. — Tiefgelbe Nadeln. — $Ag.C_7H_3N_2O_7$. Orangefarbene Nadeln; — $Ag_2.C_7H_2N_2O_7$. Braune Nadeln.

Aethylester $C_9H_8N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln · Säure mit Alkohol und Salzsäuregas (SALKOWSKI). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 87°. rlegt kohlensaure Salze. Verbindet sich direkt mit Ammoniak. — $K.C_9H_7N_2O_7$. Gelbe deln: löslich in 113 Thln. kalten Wassers und in 327 Thln. Alkohol (von 92%). — $.C_9H_7N_2O_7$. Gelbrothe Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem. Die durch direktes Nitriren der p-Oxybenzoësäure erhaltene Dinitro-p-Oxybenzoësäure soll von der obigen Säure verschieden(?) sein (BARTH, *Z.* 1866, 647; SALKOWSKI, *A.* 163, 50).

Dinitroanissäure $C_8H_6N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man trägt Thle. reine Mononitranissäure in ein kalt gehaltenes Gemisch von 140 g Salpetersäure sc. Gew. = 1,5) und 160 g Vitriolöl ein, lässt 48 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser l zieht den Niederschlag mit Soda aus (SALKOWSKI, RUDOLPH, *B.* 10, 1255). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in ßem, leicht in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, oder durch chen mit Natronlauge in Holzgeist und Dinitro-p-Oxybenzoësäure. Beim Erhitzen mit sser auf 170° wird (v-)m-Dinitrophenol gebildet. Geht beim Kochen mit starkem nmoniak sofort in Dinitro-p-Amidobenzoësäure über (SALKOWSKI, *A.* 163, 57).

Salze: SALKOWSKI. — $K.C_8H_5N_2O_7 + H_2O$. Gelbe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Feine Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = C_8H_5N_2O_7.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und läthyl. (Beim Behandeln von Dinitroanissäure mit Alkohol und Salzsäure resultirt Dinitroxybenzoësäureäthylester). Gelbliche Nadeln oder monokline Krystalle (aus Aether). hmelzp.: 79° (S.).

Dinitroäthoxylbenzoësäure $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz des Aethylesters $Ag.C_9H_7N_2O_7$ l Jodäthyl (SALKOWSKI, *A.* 163, 48). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. rfällt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° in Alkohol und Dinitro-p-Amidonzoësäure.

Jodnitro-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4JNO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch diren (mit Jod und Quecksilberoxyd) von Nitro-p-Oxybenzoësäure (WESELSKY, *A.* 174, 0). — Citronengelbe Nadeln. $Ba(C_7H_3JNO_5)_2 + 2H_2O$. Morgenrothe, flache Nadeln und feln. — $Ba.C_7H_2JNO_5 + 2H_2O$. Kurze, zinnoberrothe Nadeln.

Amido-p-Oxybenzoësäure $C_7H_7NO_3 + \frac{1}{2}H_2O = OH.C_6H_3(NH_2).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Durch Behandeln der Nitro-p-Oxybenzoësäure (dargestellt durch Nitriren von Oxybenzoësäure) mit Zinn und Salzsäure (BARTH, *Z.* 1866, 648). — Nadeln. Das ulfat krystallisirt in Nadeln; beim Uebergießen mit conc. Salpetersäure giebt es eine nkelkirschrothe Färbung.

Aethylester. Die salzsaure Verbindung $C_9H_{11}NO_3.HCl = C_7H_6NO_3.C_2H_5.HCl$ ird aus Nitro-p-Oxybenzoësäureäthylester mit Zinn und Salzsäure erhalten. Sie krystalsirt in Blättchen (BARTH).

Amidoanissäure $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln on Nitranissäure mit alkoholischem Schwefelammonium (ZININ, *A.* 92, 327; CAHOURS, . 109, 21). — Lange, dünne, vierseitige Prismen (aus Wasser). Löslich in 800 Thln. edenden Wassers, leicht in Alkohol, schwer in Aether. Schmelzp.: 180°. Zerfällt beim lühen mit Baryumoxyd in CO_2 und Anisidin $C_6H_4(NH_2).OCH_3$ (CAHOURS).

Salze: CAHOURS. — $C_8H_9NO_3.HCl$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkool. — $(C_8H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, goldgelbe Nadeln; leicht löslich in heißem Wasser oder lkohol. — $C_8H_9NO_3.HJ$. Blättchen oder Nadeln (GRIESS, *A.* 117, 54). — $C_8H_9NO_3.HNO_3$. rismen. — $Ag.C_8H_8NO_3$. Käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (ZININ). — $(C_8H_9NO_3)_2.H_2SO_4$. Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_8NO_3.CH_3$. Prismen; leicht löslich in Alkohol und Aether (C.). — $(C_9H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Röthliche Prismen; leicht löslich in warmem Alkohol.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_3 = C_8H_8NO_3.C_2H_5$. Prismen, leicht löslich in Alkohl, weniger n Aether (C.). — $C_{10}H_{13}NO_3.HCl$. — $(C_{10}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Bräunlichrothe Prismen.

Methylamidoanissäure $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf amidoanissaures Kalium (GRIESS, *B.* 5, 1042). — Feine Nadeln. Schmilzt oberhalb 200°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht n heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol oder Aether. — $C_9H_{11}NO_3.HCl + H_2O$. Sehr kleine Blättchen.

Dimethylamidoanissäuremethylester $C_{11}H_{15}NO_3 = CH_3O.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2.CH_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Trimethylamidoanissäure (GRIESS, *B.* 6, 588). — Gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 288°. Unlöslich in Wasser.

Trimethylamidoanissäure (Trimethylanisbetaïn) $C_{11}H_{15}NO_3 + 5H_2O = CH_3O.C_6H_3 \begin{smallmatrix} N(CH_3)_3.OH \\ CO_2H \end{smallmatrix} + 4H_2O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von Amidoanissäure mit (3 Mol.) Jodmethyl und Kalilauge. (GRIESS, *B.* 6, 587). — Große Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, schwerer in Alkohol. Schmeckt bitter. Geht bei der Destillation in den isomeren Dimethylamidoanissäuremethylester über. — $(C_{11}H_{16}NO_3.Cl)_2.PtCl_4$. Schmale, gelbe Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{16}NO_3.J + H_2O$. Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem.

Anisuraminsäure $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} NH.CO.NH_2 \\ CO_2H \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurer Amidoanissäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 99). — Wird aus den Salzen amorph gefällt; krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln. Löslich in 2000 Thln. siedenden Wassers. — $Ca(C_9H_9N_2O_4)_2 + 7H_2O$. Nadeln.

Methoxylphenylamidoessigsäure $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Wird durch Zerlegen des Nitrils mit Alkohol und verdünnter Salzsäure erhalten (TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1979). Die Zerlegung wird ganz wie bei der Darstellung der p-Methoxylmandelsäure $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$ vorgenommen. — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Sublimirt bei 225°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem; fast unlöslich in Alkohol und Aether. Bildet mit HCl eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. — $Cu(C_9H_{10}NO_3)_2$. Hellblauer, amorpher Niederschlag.

Nitril $C_9H_{10}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Bei 8stündigem Digeriren von p-Methoxylmandelsäurenitril (Anisaldehydhydrocyanid) mit (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak bei 60—80° (T., K.). — Oel.

Azoanissäure $C_{16}H_{14}N_2O_6 = [CH_3O.C_6H_3(CO_2H)N]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitranissäure mit Natriumamalgam (ALEXEJEW, *A.* 129, 344). — Amorpher, orangefarbener Niederschlag. — $Ba.C_{16}H_{12}N_2O_6 + H_2O$. Rother, krystallinischer Niederschlag.

Diazoamidoanissäure $C_{16}H_{15}N_3O_6 = \begin{smallmatrix} CH_3O \\ CO_2H \end{smallmatrix} \rangle C_6H_3.N_2.NH.C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ CO_2H \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalt gehaltene, alkoholische Lösung von Amidoanissäure (GRIESS, *A.* 117, 45). Gelbes oder grüngelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit conc. Salzsäure oder mit Alkalien in Amidoanissäure, Stickstoff und eine rothe Säure $C_{16}H_{14}O_7$, die sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkalien und in Alkohol löst. — $Na_2.C_{16}H_{13}N_3O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure). Hellgelbe, sechsseitige Täfelchen. $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Goldgelbe, mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Aethylester $C_{20}H_{23}N_3O_6 = C_{16}H_{13}N_3O_6.(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man behandelt eine alkoholische Lösung von Amidoanissäureäthylester mit salpetriger Säure (GRIESS). — Gelbrothe, lange, schmale Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

Azoanissäure-β-Naphtol $C_{18}H_{14}N_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O = CO_2H.C_6H_3(OCH_3).N_2.C_{10}H_6(OH) + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Durch Eintragen von (1 Mol.) Diazoanissäurenitrat in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (GRIESS, *B.* 14, 2039). — Sehr kleine, rothe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr wenig löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; sehr schwer in kochendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit tiefblutrother Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in Amidoanissäure und Amidonaphtol. — $Ba(C_{18}H_{13}N_2O_4)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Rother, aus kleinen Körnchen (Nadeln) bestehender Niederschlag.

Azoanissäure-β-Naphtolsulfonsäure $C_{18}H_{14}N_2SO_7 = CO_2H.C_6H_3(OCH_3).N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Bildung.* Aus Diazoanissäurenitrat und β-Naphtolsulfonsäure, in alkalischer Lösung (GRIESS). — Schwarzbraune Nädelchen (aus Alkohol). Verkohlt beim Erhitzen. In kaltem Wasser leicht löslich mit scharlachrother Farbe; wird daraus durch Salzsäure in dunkelrothen, sehr kleinen Nadeln abgeschieden. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser, unlöslich in Aether. Färbt Seide und Wolle scharlachroth. — $Ba(C_{18}H_{13}N_2SO_7)_2 + 8H_2O$. Wird durch Fällen einer, mit Essigsäure versetzten, Lösung der Säure mit $BaCl_2$ in kleinen, dunkelrothen Nadeln erhalten.

Azoanissäure-β-Naphtol-α-Disulfonsäure $C_{18}H_{14}N_2S_2O_{10} + 3H_2O = CO_2H.C_6H_3(OCH_3).N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Aus Diazoanissäurenitrat und β-Naphtol-α-Disulfonsäure, in alkalischer Lösung (GRIESS). — Braunrothe bis schwarze, sehr kleine Nadeln, die beim Zerreiben metallgrün werden und durch Befeuchten mit wenig Wasser eine bluthrothe Farbe annehmen. Unlöslich in Aether; in Wasser und Alkohol leichter löslich als Azoanissäurenaphtolmonosulfonsäure. Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $3H_2O$.

de und Wolle scharlachroth. — $K_2.C_{18}H_{12}N_2S_2O_{10} + 6H_2O$. Krystallisirt aus essigem Wasser in dunkelrothen Krystallkörnern, die sich leicht in heifsem Wasser und kaltem lösen.

ybenzoëschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = HSO_4.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Kalium- durch Erwärmen von p-oxybenzoësaurem Kalium mit $K_2S_2O_7$ erhalten; in den er eingeführte p-Oxybenzoësäure erscheint im Harn zum Theil als Alkalisalz der zoëschwefelsäure (BAUMANN, *B.* 11, 1916). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Blättchen und Tafeln. ·h erst bei 250°.

ybenzoësulfonsäure $C_7H_6SO_6 + xH_2O = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *Darstellung.* immenbringen von p-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid (KÖLLE, *A.* 164, 150). öslicheNadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich . Giebt beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure $C_7H_6O_4$. Wird von Eisen- luthroth gefärbt. — $K_2.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Strohgelbe Nadeln. — $K_3.C_7H_3SO_6$ + rohgelbe Tafeln. — $Ba.C_7H_4SO_6 + 3^1/_2H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $O_6)_2$. Amorphes Pulver. — $Cd.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle, sehr leicht Vasser. — $Cu.C_7H_4SO_6$ (bei 100°). Dunkelgrünes, amorphes Pulver. — $Ag_2.C_7H_4SO_6$. sche Krystalle.

sulfonsäure $C_8H_8SO_6 + H_2O = CH_3O.C_6H_3(SO_3H).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* ·wärmen von Anissäure mit rauchender Schwefelsäure auf 100° (ZERVAS, 103, Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Spaltet sich beim mit rauchender Schwefelsäure auf 140° in CO_2 und Anisoldisulfonsäure $CH_3O.$ $H)_2$. — $Ba.C_8H_6SO_6 + H_2O$. Leicht lösliche Krystalle. — $Pb.C_8H_6SO_6 + H_2O$. enig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, fast unlöslich in Alkohol.

ybenzursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* p-Oxyre, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als p-Oxybenzursäure über N, HERTER, *H.* 1, 260). — Kurze Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, leicht l, unlöslich in reinem Aether. Zerfällt beim Kochen mit conc. (nicht mit ver- Salzsäure in Glycin und p-Oxybenzoësäure. Bromwasser erzeugt erst nach einiger Niederschlag.

ursäure $C_{10}H_{11}NO_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Glycin- l Anisylchlorid (CAHOURS, *A.* 109, 32). Anissäure, innerlich eingenommen, geht in als Anisursäure über (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 348). — Blättrige Kry- 'enig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. — $Ca(C_{10}H_{10}NO_4)_2 + 3H_2O$. ır löslich in heifsem Wasser. — Ag.Ā. Farbloser Niederschlag. Löst sich leicht in asser und krystallisirt daraus in kugelförmig gruppirten Täfelchen.

ylderivate des Hydroxylamins. In eine wässrige Lösung (1:10) von salz- ydroxylamin trägt man portionenweise Anisylchlorid ein und soviel Soda, dass die t schwach alkalisch reagirt. Es scheiden sich Anissäure, Anishydroxamsäure ishydroxamsäure aus, während nur wenig Anishydroxamsäure gelöst bleibt. Den lag kocht man mehrere Male mit Wasser aus und erhält dadurch alle Anishy- ıre, mit etwas Anissäure, in Lösung. Man trennt diese Säuren durch Darstellung ımsalze. Das Salz der Anishydroxamsäure ist unlöslich. Oder man behandelt ne Gemisch der Säuren mit absolutem Aether, wobei nur Anissäure in Lösung (in wässrigen Flüssigkeiten) gelöst bleibenden Antheile der Anishydroxamsäure nan durch Fällen mit Barytwasser. Das von kochendem Wasser nicht gelöste von Dianishydroxamsäure und Anissäure trennt man durch kalte Sodalösung, e Anissäure und nur sehr wenig Dianishydroxamsäure aufnimmt. Die abfiltrirte ird mit soviel Salzsäure versetzt, dass sie noch alkalisch reagirt, und dann CO_2 .. Dadurch fällt alle gelöste Dianishydroxamsäure aus (LOSSEN, *A.* 175, 284).

ıhydroxamsäure $C_8H_9NO_3 = N(CH_3O.C_6H_4.CO)H_2O$. Blättchen. Schmelzp.: . Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser, Aether, nicht in Benzol. Die Lösungen färben sich mit Eisenchlorid tief violett. $NO_3.C_8H_8NO_3$. Lange, flache Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — shydroxamsaures Blei $C_{10}H_{11}NO_5Pb = C_2H_3O_2.Pb(C_8H_8NO_3)$. *Darstellung.* ıgiefsen des Kaliumsalzes der Anishydroxamsäure in überschüssiges Bleiacetat. — Niederschlag (HODGES, *A.* 182, 218).

ıylanishydroxamsäure $C_{10}H_{13}NO_3 = N(C_8H_7O_2)H(C_2H_5)O$. *Darstellung.* Anisamsäureäthyläther wird mit conc. Kalilauge behandelt und aus der Lösung, durch Ein- CO_2, Aethylanishydroxamsäure gefällt (LOSSEN, *A.* 175, 338). — Krystallinisch. .: 32°. Geruchlos. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Salz- Anissäureäthylester und Hydroxylamin zerlegt.

ıishydroxamsäure $C_{16}H_{15}NO_5 = N(C_8H_7O_2)_2HO$. Nadeln. Schmelzp.: 142—143°.

Sehr schwer löslich in Aether, nicht in Benzol. Löst sich in Alkohol schwerer als hydroxamsäure. Wird durch überschüssigen Baryt in Anissäure und Anishydroxam gespalten.

4. **Benzanishydroxamsäure** $C_{15}H_{13}NO_4 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO$. *Bildung.* Erwärmen von Benzhydroxamsäure mit (1 Mol.) Anisylchlorid auf 100° (LOSSEN, A. 288). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Zerfällt be lindem Erwärmen mit Barytwasser in Anissäure und Benzhydroxamsäure; das Kaliu spaltet sich beim Kochen mit Wasser in CO_2, Anissäure und Diphenylharnstoff. Die Benzanishydroxamsäure wird beim Erhitzen in CO_2, Anisanilid $C_8H_7O_2.NH(C_6H_5)$, säure und Phenylisocyanat gespalten. I. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO = CO_2 + C_8H_7O_2.NH(C$ — II. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO = CO.NC_6H_5 + C_8H_8O_3$.

Aethyläther $C_{17}H_{17}NO_4 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_2H_5)O$. *Bildung.* Entsteht in Modifikationen — einer krystallisirten und einer öligen — beim Vermischen benzanishydroxamsaurem Silber mit Jodäthyl (LOSSEN, A. 175, 336). — Der kryst sirte Aether scheidet sich, aus einem Gemisch von Benzol und Aether, in dicken T aus. Schmelzp.: 69°. Zerfällt beim Behandeln mit conc. Kalilauge in anissaures äthylbenzhydroxamsaures Salz $N(C_7H_5O)(C_2H_5)KO$.

5. **Anisbenzhydroxamsäure** $C_{15}H_{13}NO_4 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)HO$. *Bildung.* Anishydroxamsäure und Benzoylchlorid (LOSSEN, A. 175, 294). — Nadeln oder Pris Schmelzp.: 147—148°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Benzoësäure, Benzoylani $CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$ und Anisolisocyanat $CO.N.C_6H_4(OCH_3)$. Wird von Barytw in Benzoësäure und Anishydroxamsäure zerlegt. Das Kaliumsalz zerfällt beim Kochen Wasser in CO_2, Benzoësäure und Anisidinharnstoff $(CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$.

Aethyläther $C_{17}H_{17}NO_4 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_2H_5)O$. *Darstellung.* Aus dem S salz und Jodäthyl entstehen ein öliger und ein fester Aethyläther (LOSSEN, A. 175, 33 Die feste Modifikation bildet vierseitige, schief abgestumpfte Prismen. Schm 79°. Wird durch Kalilauge in benzoësaures und äthylanishydroxamsaures Salz zerl

Die Triderivate des Hydroxylamins erhält man durch Einwirkung von S chloriden auf die (mit dem dreifachen Gewicht Benzol übergossenen) Silbersalz Diderivate. Sie werden durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Tride sind unlöslich in Wasser und Soda (Unterschied von den Diderivaten); in kaltem W sind sie sehr schwer löslich. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird aus ihnen stet zuletzt eingetretene Säureradikal eliminirt. Alkoholisches Kali scheidet aber verschi Radikale aus (LOSSEN, A. 186, 4).

6. **Benzanisbenzhydroxylamin** $C_{22}H_{17}NO_5 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O$. *Bil* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzanishydroxamsäure entstehen 3 M kationen (in gröfster Menge die α-Modifikation) des Benzanisbenzhydroxylamins.

α-Modifikation. Kurze, trikline Säulen. Schmelzp.: 113—114°. Zerfällt bei wärmen mit wässriger Salzsäure in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure; übersch conc. Salzsäure bewirkt Spaltung in Benzoësäure, Anissäure und Hydroxylamin. Al lische Kalilauge bewirkt hauptsächlich Spaltung in Benzoësäure (resp. Benzoësäure ester) und Benzanishydroxamsäure; aber daneben treten auch Anissäure und I hydroxamsäure auf. Bei der trocknen Destillation tritt Zerlegung in Phenylisocyana Benzoëanissäureanhydrid ein; zugleich werden kleine Mengen Anisidinisocyanat und B anhydrid gebildet. I. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O = CO.N.C_6H_5 + C_7H_5O_2.C_8H_7($ II. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O = CO.N.C_6H_4(OCH_3) + (C_7H_5O)_2O$.

β-Modifikation. Lang gestreckte, rhombische Prismen. Schmelzp.: 124- Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) nicht angegriffen; rauchende Salzsäure be gröfstentheils totale Spaltung in Anissäure, Benzoësäure und Hydroxylamin; doch gleichzeitig etwas Benzanishydroxamsäure gebildet. Mit alkoholischem Kali tritt w lich Spaltung in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure ein.

γ-Modifikation. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 110° (?). Zerfällt beim Beha mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) zum Theil in Benzoësäure und Benzanishydr säure, während ein anderer Theil in die β-Modifikation übergeht.

7. **Dibenzanishydroxylamin** $C_{22}H_{17}NO_5 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O$. *Bil* Entsteht in 2 Modifikationen bei der Einwirkung von Anisylchlorid auf Dibenzhydr säure.

α-Modifikation. Lange, monokline Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 110—1 Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht zerlegt in Anissäure und Dibenzhydr säure. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzoësäure und Benzanishydroxam Zerfällt bei der trocknen Destillation ganz wie das isomere Benzanisbenzhydroxyl

β-Modifikation. Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 109—110°. Wird von schw Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) kaum angegriffen; mit stärkerer Säure (spec. Gew. =

hlich totale Spaltung ein in Anissäure, Benzoësäure und Hydroxylamin; doch ben etwas Dibenzhydroxamsäure gebildet. Mit alkoholischem Kali entsteht ydroxamsäure.

dibenzhydroxylamin $C_{22}H_{17}NO_5 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_7H_5O)O$. *Bildung.* n zwei Modifikationen beim Behandeln von anisbenzhydroxamsaurem Silber ylchlorid.

difikation. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 137—137,5°. Wird durch Salz- spec. Gew. = 1,05 langsam, durch Salzsäure vom spec. Gew. = 1,14 leicht zer- nzoësäure und Anisbenzhydroxamsäure. Ebenso wirkt alkoholische Kalilauge. i der trocknen Destillation wesentlich in Anisidinisocyanat uud Benzoësäure- daneben aber auch zum Theil in Phenylisocyanat und Benzoëanisanhydrid.

difikation. Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 109,5—110,5°. Wird von (spec. Gew. = 1,14) nur allmählich angegriffen. Liefert mit alkoholischem Kali ydroxamsäure.

sbenzanishydroxylamin $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O$. *Bil-* ntsteht in zwei Modifikationen bei der Einwirkung von Anisylchlorid auf anis- xamsaures Silber.

difikation. Sehr kleine, monokline Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 152 bis rd von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht gespalten in Anissäure und Anis- xamsäure. Mit alkoholischer Kalilauge entstehen Benzoësäure und Dianis- säure.

difikation. Wird nur in sehr kleiner Menge erhalten. Monokline Tafeln. : 148—149°.

nisbenzhydroxylamin $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_8H_7O_2)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O$. *Bildung.* ylchlorid und dianishydroxamsaurem Silber. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: erfällt durch starke Salzsäure in Benzoësäure und Dianishydroxamsäure. Alko- Kali bewirkt hauptsächlich Spaltung in Benzoësäure und Dianishydroxamsäure, ben werden Anissäure und Anisbenzhydroxamsäure gebildet.

zdianishydroxylamin $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_8H_7O_2)O$. *Bildung.* in zwei Modifikationen beim Behandeln von benzanishydroxamsaurem Silber lchlorid.

difikation. Kurze, trikline Säulen. Schmelzp.: 137,5—138,5°. Wird von (spec. Gew. = 1,05) leicht zersetzt in Anissäure und Benzanishydroxamsäure; rch alkoholische Kalilauge.

difikation. Trikline Tafeln. Schmelzp.: 137,5—138,5°. Wird von Salzsäure v. = 1,05) leicht zerlegt in Anissäure und Benzanishydroxamsäure.

ı $C_8H_8O_3$.

henolsäuren. 1. (a-)m-**Oxy-o-Toluylsäure** (p-Homo-m-Oxybenzoësäure) $CH_3).CO_2H.(CO_2H:CH_3:OH = 1:2:5)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von amin-o-Toluylsäure mit Kali (JACOBSEN, *B.* 14, 41). — Ziemlich grofse, durch- Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 172°. Ziemlich schwer löslich in kaltem ehr leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in $CHCl_3$. Sublimirt unzersetzt. erdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf unverändert. Giebt mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag. — Das alz — hellblaugrüne, rhombische Blättchen — und das Silbersalz sind ziemlich ch in Wasser.

y-o-Toluylsäure (m-Homo-p-Oxybenzoësäure) $C_8H_8O_3 + \frac{1}{2}H_2O = OH.$ $).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O(CO_2H:CH_3:OH = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Schmelzen des n Aldehyds $C_8H_8O_2$ (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 778) oder von p-Sulfamin- ure (JACOBSEN, *B.* 14, 40) mit Kali. Entsteht, neben wenig o-Oxy-p-Toluyl- mehrtägigem Erhitzen von m-Kresol mit CCl_4, Aetznatron und etwas Alkohol (SCHALL, *B.* 12, 819). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystall- i 100° und schmilzt dann bei 177—178°. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. in kaltem Chloroform (Trennung von o-Oxy-p-Toluylsäure). Wenig löslich Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim mit Salzsäure auf 200° in CO_2 und m-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle; ch in Wasser (J.).

ylåthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Man stellt aus ylsäure, durch Behandeln mit Natron und Jodmethyl, das Dimethylat dar gt dieses urch Aetzkali (SCHALL, *B.* 12, 825). — Lange Nadeln (aus Wasser). .: 176°.

3. (v-)o-**Oxy-m-Toluylsäure** (*β*-Kresotinsäure, o-Homosalicylsäure) Ol $(CH_3).CO_2H(CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Kre Kohlensäure und Natrium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 623; KEKULÉ 1006; IHLE, *J. pr.* [2] 14, 456). Beim Schmelzen der (v-)Sulfamin-m-Tolu $C_6H_3(CO_2H)(SO_2.NH_2)(CH_3)$ mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 11, 902). Entsteht, neben m-Toluylsäure, beim Erhitzen von o-Kresol mit CCl_4 und Natron (SCHALL, *B.* 1: Beim Behandeln von (v-)o-Amido-m-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, 2354). — Lange, flache Nadeln (aus heißem Wasser. Schmelzp.: 163—164° (K SCHALL). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in kaltem Chloroform. Gie Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im K säurestrome auf 250° tritt Bildung einer Säure $C_8H_6O_5$ ein. Wird von conc. Sa bei 210° in CO_2 und o-Kresol gespalten.

4. (a-)o-**Oxy-m-Toluylsäure** (*α*-Kresotinsäure, p-Homosalicylsäure) Ol $(CH_3)CO_2H(CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Kre Natrium und Kohlensäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 622; KOLBE, l MANN, *A.* 115, 203; IHLE, *J. pr.* [2] 14, 454); aus p-Kresol mit CCl_4 und (SCHALL, *B.* 12, 821). Beim Schmelzen der Sulfonsäure des gechlorten m- $C_6H_2Cl(CH_3)_2(SO_3H)$ (VOGT, *B.* 2, 284), der Sulfonsäure des m-Xylols (ENGEL LATSCHINOW, *Z.* 1869, 712), des m-Xylenols (OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4) (JAC *B.* 11, 375), der *β*-Sulfonsäure des m-Xylenols (JACOBSEN, *A.* 195, 283), von Brom-m-Toluylsäure (JACOBSEN, *B.* 14, 2352) oder von (a-)m-Toluyl-o-Sulfonsäur $C_6H_3(SO_3H).CO_2H$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2356) mit Kali. Beim Behandeln von Amido-m-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 14, 2354). — Seh Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 151°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdä Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr viel reichlicher in heißem, löslich in Chlo sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blau Färbung. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180—185° in CO_2 und p- beim Glühen der Säure mit Kalk wird aber, auffallenderweise, o-Kresol erhalten (SON, *B.* 11, 376). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Kohlensäurestrome auf 2: weicht nur etwas p-Kresol, es findet aber weder Addition von CO_2, noch Umla der Oxytoluylsäure statt (IHLE). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen; leicht löslich in (JACOBSEN, *B.* 11, 375).

Der **Methylester** $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.CH_3$ ist flüssig und riecht wie Gaultheriaöl

Aethylester $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2C_2H_5$. Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Lange, dünne Schmelzp.: 67° (SCHALL).

5. (s-)m-**Oxy-m-Toluylsäure** ($CO_2H : CH_3 : OH = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Sc von (s-)m-Toluyl-m-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)$ mit Kali (JACOBSEN, *B.* 14 — *Darstellung.* Die rohe m-Toluylsulfonsäure wird an Natron gebunden und das Natriumsa Zeit mit 3—4 Thln. KOH geschmolzen. Die mit HCl übersättigte, wässrige Lösung der S destillirt man so lange mit Wasser, bis die meiste gleichzeitig entstandene (a-)o-Oxy-m säure übergegangen ist. Die im Rückstande befindliche m-Oxy-m-Toluylsäure erhitzt man l lang mit conc. Salzsäure auf 210° um beigemengte o-Oxytoluylsäure und *α*-Oxyisophtals zerstören und bindet sie dann an Kalk. — Ziemlich lange Nadeln (aus heißem W Schmelzp.: 208°. Sublimirt unzersetzt; mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Z reichlich löslich in kaltem Wasser. Wird von conc. Salzsäure bei 230° nicht ange Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Sr(C_8H_7O_3)_2$. Glänzende Prism Das Baryumsalz ist nicht krystallisirbar. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niede sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$. Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Sch 92—93°. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig (JACOBSEN).

6. p-**Oxy-m-Toluylsäure** (o-Homo-p-Oxybenzoësäure) $OH.C_6H_3(CH_3)C$ $^1/_2H_2O.(CO_2H : CH_3 : OH = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Beim Schmelzen des correspondi Aldehydes (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 777), der Sulfamintoluylsäure (CO_2H $SO_2.NH_2 = 1 : 3 : 4$) (JACOBSEN, *B.* 11, 897), der p-Brom-m-Toluylsäure (JACOBSEN 2351) mit Aetzkali. Entsteht, neben (v-)o-Oxy-m-Toluylsäure, aus CCl_4, o-Kres Natron (SCHALL, *B.* 12, 819). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Verliert das K wasser bei 100° und schmilzt dann bei 172—173°. Sehr wenig löslich in l Chloroform, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Mit Wasserdä flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zerfällt beim Erhitzen mit Sal auf 180—185° in CO_2 und o-Kresol (ILES, REMSEN, *B.* 11, 892). — $Ba(C_8H_7O_3)_2$ + (ILES, REMSEN). — $Cu.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$ (I., R.).

ylläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Mikroskopische Nadeln. : 192—193°. Schwer löslich in siedendem Wasser (SCHALL).
ylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_8H_6O_2.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 67° (SCHALL).

ty-p-Toluylsäure (γ-Kresotinsäure, m-Homosalicylsäure) $OH.C_6H_3$ $H(CO_2H : OH : CH_3 = 1:2:4)$. *Bildung*. Beim Behandeln von m-Kresol mit Natrium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 623; BIEDERMANN, PIKE, *B.* 6, tsteht, neben einer gröſseren Menge (a-)p-Oxy-p-Toluylsäure, beim Behandeln resol mit CCl_4 und Natronlauge (SCHALL, *B.* 12, 820). Beim Schmelzen von $(CH_3 : OH : CH_3 = 1:2:4)$ mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 11, 570). — Nadeln ser), monokline Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (cor.) (OPPENHEIM, *B.* 8, 889). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine intente Färbung. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in CO_2 und Das Kaliumsalz bleibt beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 250° unver-ILE, *J. pr.* [2] 14, 461). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln; leicht Wasser (ILES, REMSEN, *B.* 11, 462). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser weniger löslich lciumsalz.
ylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 236—237°. Riecht heriolöl (BIEDERMANN, PIKE).
yläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Blätter (aus heiſsem Wasser). : 103—104°. Leicht löslich in siedendem Wasser (SCHALL).
omoxytoluylmethyläthersäure $C_9H_8Br_2O_3 = CH_3O.C_6HBr_2(CH_3).CO_2H$. *Bil*-ei der Oxydation von Dibromthymolmethyläther (durch Bromiren von Thymoler bereitet (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1880, 664). — Schmelzp.: 193—194°.
oxytoluylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_2(CH_3)(NO_2).CO_2H$. *Bildung*. Bei der von Thymolmethyläther (aus natürlichem Thymol bereitet) mit verd. Salpeter-ATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1879, 519). Bei der Oxydation von p-Xylenoler (CANZONERI, PATERNÒ, *J.* 1880, 663) oder von Nitrothymolmethyläther RI, PATERNÒ, *J.* 1880, 664) mit verdünnter Salpetersäure. — Schmelzp.: . Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. — $Ba.\bar{A}_2$

oluyläthyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. (Schmelzp.: 108— . Nitrooxytoluyläthyläthersäure $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$ (Schmelzp.:) entstehen bei der Oxydation des Aethyläthers des natürlichen Thymols mit etersäure (PATERNÒ, CANZONERI).

ty-p-Toluylsäure $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H(CO_2H : OH : CH_3 = 1:3:4)$. *Bildung*. melzen mit Kali von: p-Toluylsulfonsäure $(CO_2H : SO_3H : CH_3 = 1:3:4)$ *B.* 6, 481), Chlor- oder Brom-p-Toluylsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 368), der Sulflsäure $(CO_2H : SO_2.NH_2 : CH_3 = 1:3:4)$ (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433). Aus -Toluylsäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen OH (FITTICA, *B.* 7, 927; N, RÖSSLER, *B.* 11, 705). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 206—207° (cor.) EN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem, l und Aether, unlöslich in Chloroform. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt chlorid keine Färbung. Bleibt beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 270° rt. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und o-Kresol (GERICHTEN, RÖSSLER). $[_7O_3)_2 + 4H_2O$ (GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (G., R.). nzende Nadeldrusen (charakteristisches Salz). Hält nur $1^1/_2H_2O$ (HALL, REMSEN).
ylester $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Wavellitartige Drusen. Schmelzp.: GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587).
yläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Bei der Oxydation von p-Xyleäther mit verdünnter Salpetersäure (CANZONERI, *J.* 1880, 663). — Nadeln. .: 156°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (GERICHTEN, . — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$.
ylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_9H_9O_3$. Nadeln (G., R.).
oxytoluylsäure $C_8H_7NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$. *Bildung*. Beim der m-Amido-p-Toluylsäure mit salpeteriger Säure (AHRENS, *Z.* 1869, 105). — e, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187—188°. Löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_6NO_5)_2$ über H_2SO_4). Fast zinnoberroth. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.
itrokresotinsäure (Nitrococcussäure) $C_8H_5N_3O_9 + H_2O = C_6(CO_2H)(NO_2)$ $)_2(OH)(NO_2) + H_2O$ (?). *Bildung*. Beim Kochen von Cochenille (käuflicher ecarmin) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (WARREN DE LA RUE, *A.* 64, ERMANN, DORP, *A.* 163, 100). — Farblose Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung -180°; verpufft in höherer Temperatur. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf CO_2 und gewöhnliches *Trinitrokresol* (Schmelzp.: 105—106°).

Salze: WARREN. — $(NH_4)_2.C_8H_3N_3O_6 + ^1/_2H_2O$. Nadeln. — $K_2.\bar{A}$ (bei 100° gelbe Krystalle. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Kleine gelbe Krystalle. Wird aus der wässrig durch Alkohol gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Lange gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erw Wasser.

9. **p-Oxyphenylessigsäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Men (aus 25 l Harn wurde $^1/_2$ g Säure erhalten) (BAUMANN, *B.* 13, 280). In einem pleuritischen Exsudat (BRIEGER, *H.* 5, 367). — *Bildung.* Bei der Fäul Wolle, in Gegenwart von etwas Soda und von faulender Fleischflüssigkeit (E. u KOWSKI, *B.* 12, 650). Beim Behandeln von p-Amidophenylessigsäure $NH_2.C_6H_4.C$ mit salpetriger Säure (H. SALKOWSKI, *B.* 12, 1438). — Prismatische, flache Na Wasser). Schmelzp.: 148° (H. SALKOWSKI). Unzersetzt flüchtig. Ziemlich l lich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aethe mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die sich sofort in ein schmutzi grün umwandelt. Zerfällt beim Glühen mit Kalk und ebenso bei der Fäulni und p-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Tafeln (S.). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Fein (BAUMANN). — $Pb.\bar{A}_2$. Scheidet sich aus kochenden Lösungen in Körnern ab; kryst längerem Stehen mit $3H_2O$ (S.). — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln (H. u. E. S.).

Der **Aethylester** ist flüssig (H. SALKOWSKI).

Methoxylphenylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildu* Nitril dieser Säure entsteht beim Behandeln von Anisylchlorid $CH_3O.C_6H_4.Cl$ KCN (CANNIZZARO, *A.* 117, 243). — Die freie Säure krystallisirt in perlmutte den Blättchen. Schmelzp.: 85—86°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, siedendem Wasser, in Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_9O_3$. Niederschlag, etwa siedendem Wasser.

Aethoxylphenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Dünne I Schmelzp.: 88°. Unlöslich in kaltem Wasser (H. SALKOWSKI).

10. **Säure $C_8H_8O_3$ aus weifsem Senfsamen** (o-Oxyphenylessigsäure?). weifsen Senfsamen vorkommende Sinalbin giebt mit Silberlösung einen Niedersc dessen Zersetzung durch Schwefelwasserstoff Schwefel, saures schwefelsaures Sin das Nitril der Säure $C_8H_8O_3$ resultiren. Aether entzieht dem Reaktionsprod Nitril. Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt das Nitril in NH_3 und die Säure (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 155). — Lange Prismen (aus Wasser). S 144,°5. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alk Aether. Wird durch Eisenchlorid erst gelblich, dann gelbbraun und zuletzt gefärbt. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und o-Kresol (?). — Ca $+ 4H_2O$. Lange Prismen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}$ Trikline Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Sehr schwer Niederschlag.

Nitril $C_8H_7NO = C_7H_7O.CN$. Tafeln oder Blättchen (aus Wasser), n Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 69°. Schwer löslich in kaltem Wasser ode leicht in heifsem Wasser und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. l leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Reducirt, in der ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung.

B. Alkoholsäuren. 1. **o-Oxymethylbenzoësäure** (Benzol-o-Alkoh $OH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen des Anhydrides (Phtalid) in k Natronlauge (HESSERT, *B.* 10, 1446). — Pulver. Schmilzt bei 118°, dabei i drid übergehend. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Geht beim Kochen mit Wasser in Anhydrid über. Die Salze sind alle in löslich; das Bleisalz wird von Wasser zersetzt. — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. — $Ag.C_8H_7O_3$ Oktaëder.

Anhydrid (Phtalid) $C_8H_6O_2 = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$. *Bildung.* Beim Behan Phtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ mit Zink und Salzsäure (KOLBE, WISCHIN, *Z.* 18 Beim Kochen von o-Tolylenchlorid $o-C_6H_4(CH_2Cl)_2$ mit Bleinitratlösung (RAYM 10, 1180. — *Darstellung.* Man löst je 8—10 g Phtalylchlorid in 400 ccm Aether, Zink und dann, unter Abkühlen, allmählich Salzsäure (1 Thl. conc. Säure, 3 Thle. H_2O Nach 12 Stunden destillirt man die abgehobene Aetherschicht ab, lässt den Rückst Zeit mit Wasser stehen, fügt dann Ammoniumcarbonat hinzu, bis der Niederschlag vo sich gelöst hat und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der B aus Wasser umkrystallisirt (HESSERT, *B.* 10, 1445). — Nadeln (aus kochendem Schmelzp.: 73° (H.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol durch alkalische Chamäleonlösung sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt (BAEYER 124). Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit N

... (HESSERT, *B.* 11, 238). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ...eht Toluylsäure $C_8H_8O_2$ (HESSERT, *B.* 11, 238). Mit Natriumamalgam entstehen ...rophtalid und Phtalylpinakon. Alkoholisches Schwefelammonium wirkt erst bei 240° ...nd erzeugt einen schwerlöslichen, krystallisirten Körper, der bei 260° nicht schmilzt. ...r wirkt sehr schwer ein; sehr lebhaft reagirt aber PCl_5 und erzeugt das Chlorid ...Cl_4O. Mit Anilin verbindet sich Phtalid zu Phtalidanil.

Reduktionsprodukte des Phtalids. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam ...ine (durch Essigsäure oder H_2SO_4) sauer gehaltene Lösung von Phtalid in wässrigem ...hol entstehen Phtalpinakon und Hydrophtalid, die sich durch ihre sehr ungleiche ...ichkeit in Alkohol trennen lassen (HESSERT, *B.* 10, 1448).

Hydrophtalid $C_8H_8O_2 = C_6H_4 \langle {CH_2 \atop CH(OH)} \rangle O$. Syrup; sehr leicht löslich in allen ...ngsmitteln außer Wasser. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phtalsäure.

Phtalylpinakon $C_{16}H_{18}O_4 = {OH.CH_2.C_6H_4.CH(OH) \atop OH.CH_2.C_6H_4.CH(OH)}$ (?). Nadeln. Schmelzp.: 197°. ...ch in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Giebt bei der ...ation mit $KMnO_4$ Phtalsäure und Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$.

Phtalidanil $C_{14}H_{11}NO = C_6H_4 \langle {CH_2 \atop CO} \rangle N.C_6H_5$. *Darstellung.* Man erhitzt Phtalid ...nilin auf 200—220° (HESSERT, *B.* 10, 1450). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). ...melzp.: 160°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether, leicht in ...Cl_3 und Benzol. Wird durch Kochen mit conc. Alkalien oder Säuren nicht zerlegt. ... von CrO_3 und Essigsäure zu Phtalanil $C_6H_4.C_2O_2.NC_6H_5$ und von $KMnO_4$ langsam ...htalanilsäure oxydirt (HESSERT, *B.* 11, 239).

Chloride $C_8H_4Cl_4O$. a. α-Chlorid. *Bildung.* Beim Behandeln von Phtalid mit ...ol.) PCl_5 (GERICHTEN, *B.* 13, 417). — Monokline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: ...siedet unter schwacher Zersetzung bei 275°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in ...hol, Aether und Ligroïn. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit wässriger ...auge, leichter durch alkoholische, sehr leicht beim Erwärmen mit Vitriolöl, hier... Phtalsäure bildend. $C_8H_4Cl_4O + 3H_2O = C_8H_6O_4 + 4HCl$. Phenol erzeugt, schon ...gewöhnlicher Temperatur, Phtalsäurephenylester. Liefert mit Anilin das Anilid ...$O(N.C_6H_5)_2$.

β-Chlorid. *Bildung.* Entsteht, neben dem α-Chlorid, beim Erhitzen gleicher ...küle Phtalsäurechlorid und PCl_5 auf 210—220° (GERICHTEN, *B.* 13, 419). Nach dem Ab...lliren des $POCl_3$ im Kohlensäurestrome und Lösen des Rückstandes in Ligroïn, ...allisirt zunächst α- und dann β-Chlorid. — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 47°. Siedet ... schwacher Zersetzung bei 262°. Verhält sich gegen wässrige Kalilauge, Vitriolöl, ...ol und Anilin wie das α-Chlorid.

Anilid $C_{20}H_{14}N_2O = C_6H_4 \langle {C(N.C_6H_5) \atop CO} \rangle N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von ...ler β-Chlorid $C_8H_4Cl_4O$ mit Anilin (GERICHTEN). — Gelbe, glänzende Schüppchen ... heißem Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Löslich in kaltem Alkohol, leicht in ...Cl_3 und Aether, schwerer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Löslich in conc. Salzsäure ...Eisessig und daraus durch Wasser fällbar. Zerfällt beim Erwärmen mit Vitriolöl, ... Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak ...200° in Anilin und Phtalsäure.

p-Oxymethylbenzoësäure $OH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von ...rommethylphenylameisensäure $CH_2Br.C_6H_4.CO_2H$ mit Barytwasser (KEKULÉ, DITT..., *A.* 162, 342). — Kleine Blättchen oder platte Nadeln. Sublimirt in Nadeln. ...milzt nur wenig höher als p-Toluylsäure. Ziemlich löslich in Wasser. — Ag.Ā.

Phenylglykolsäure (Mandelsäure) $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Be...eln eines Gemenges von Benzaldehyd und Blausäure (rohes Bittermandelöl) mit Salzsäure ...ECKLER, *A.* 18, 310). $C_7H_6O + CNH + 2H_2O + HCl = C_8H_8O_3 + NH_4Cl$. Beim ...ärmen von Amygdalin mit rauchender Salzsäure (WÖHLER, *A.* 66, 240). Beim ...ben von Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ mit Alkalien (SPIEGEL, *B.* 14, 239). ...stellung von Mandelsäure). — *Darstellung.* Man mischt (in einem Kolben) 100 g Benz...hyd mit $3^1/_2$ l Wasser, 200 g rauchender Salzsäure und 3—4 mal mehr Blausäure als die ...retische Menge beträgt. Das Gemenge wird 35—40 Stunden lang zum Kochen erhitzt ... dann eingedampft, zunächst auf freiem Feuer und dann auf dem Wasserbade. Der Rück...l wird nöthigenfalls noch einmal mit starker Salzsäure zur Trockne verdunstet, dann mit ...er ausgezogen und die in den Aether übergegangene Mandelsäure aus Wasser umkrystallisirt.

(WALLACH, *A.* 193, 38; vrgl. LUGININ, NAQUET, *A.* 139, 299; MÜLLER, *B.* 4, 980). — (rhombische Krystalle. Schmelzp.: 118° (CLAISEN, *B.* 10, 847). Spec. Gew = 1,361 l (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Liefert bei der trod Destillation und durch Behandeln mit Oxydationsmitteln (Salpetersäure, Kochen mit B stein und Wasser) Bittermandelöl (LIEBIG, *A.* 18, 321). Geht durch Erhitzen mit Jodwasse säure und Phosphor in α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ über (BROWN, *Z.* 1865, 443). I Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120—130° wird Phenylbromessig $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ gebildet (KÖRNER, RADZISZEWSKI, *Z.* 1868, 142). Ebenso ent mit rauchender Salzsäure, bei 140°, Phenylchloressigsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208 Das Baryumsalz bildet kleine Säulen (WINCKLER). Löslich in 6,17 Thln. kochendem W und in 12,3 Thln. Wasser von 24° (ZININ, *Z.* 1868, 710). — $Cu(C_8H_7O_3)_2$ (bei 100°) (Li *A.* 18, 320). — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag; löst sich in viel kochendem Wasser krystallisirt daraus in langen, rhombischen Tafeln (ZININ).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$. Kleine Blättchen (aus einem Gemisch Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 47—48° (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 636).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_8H_7O_3.C_2H_5$. Krystallinisch. Schmelzp.: 75° (NAQ LUGININ, *A.* 139, 301).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CH(OCH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behan von Phenylchloressigsäuremethylester $C_6H_5.CHCl.CO_2.CH_3$ mit Natriummethylat (R. ME BONER, *B.* 14, 2392). — Scheidet sich aus den Salzen als allmählich erstarrendes aus. Kleine Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72°. Giebt bei der Oxydation KMO_4 Benzoylameisensäure. Die löslichen Salze werden durch $HgCl_2$ und $FeSO_4$ n gefällt; mit $Hg_2(NO_3)_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $FeCl_3$ geben sie aber Niederschläge, die kochendem Wasser schmelzen. — Na.Ā + $2H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). — C Blättchen. — Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Kleine Nadeln. — Cu.$Ā_2$ + $2H_2O$. Hellblauer Niederschl aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — Ag.Ā. Niederschlag, aus kleinen Blättchen besteh

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Schwach riechendes Oel. Siedep.: (M., B.).

Aethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behan von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit alkoholischem Kali (KÖRNER, RA SZEWSKI, *Z.* 1868, 143). — Zähe, durchsichtige Masse. Die Salze sind fast alle amo — Das Baryumsalz trocknet im Vacuum in ein Gummi aus; leicht löslich in Wasser Das Bleisalz ist ein sehr schwer löslicher Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$. Pulveriger Niederschlag.

Phenyläthersäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OC_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behan von Phenylchloressigsäuremethylester mit Phenolkalium (R. MEYER, BONER, *B.* 14, 2 — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 108°. Schwer löslich in ka Wasser und nur wenig mehr in heifsem. Die löslichen Salze geben mit $HgCl_2$, HgN $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $FeCl_3$ und $FeSO_4$ Niederschläge, die in heifsem Wasser schmelzen. Niederschlag durch $FeSO_4$ ist welfs. — $Na.C_{14}H_{11}O_3$ + $3H_2O$. Kleine Nadeln. — C Hellgrüner Niederschlag. Zersetzt sich bei gelindem Erwärmen. — Ag.Ā. Weifser Niedersc

Acetmandelsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2).CO_2.C_2H_5$. *Bild* Durch Zusammenbringen von Mandelsäure mit Acetylchlorid und dann mit Al (NAQUET, LUGININ, *A.* 139, 302). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 73,5- Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mandelsäureamid $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Durch stündiges Zusammenstehen von Mandelsäurenitril mit rauchender Salzsäure (TIEM FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1967). Die Verbindung $C_{15}H_{13}NO_2$ (s. Bittermandelöl), gebildet Behandeln von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure, zerfällt beim Erhitze Wasser auf 180° in Bittermandelöl und Mandelsäureamid. $C_{15}H_{13}NO_2 + H_2O = C$ $+ C_8H_9NO_2$ (ZININ, *Z.* 1868, 710). — Tafeln. Schmelzp.: 131° (Z.); 190° (T., F.). ganz unzersetzt flüchtig. 1 Thl. löst sich in 33,7 Thln. Wasser von 24°; löslich in l kochendem Alkohol (von 93%) (Z.). Wenig löslich in Aether. Zerfällt beim Erh mit Barytwasser in NH_3 und Mandelsäure; ebenso sehr leicht durch Salzsäure.

Nitril $C_8H_7NO = C_6H_5.CH(OH).CN$ — s. blausaures Bittermandelöl.

Mandelsäurechloralid $C_{10}H_7Cl_3O_3 = C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.CCl_3$. *Bildung.* Erhitzen von Mandelsäure mit wasserfreiem Chloral auf 120° (WALLACH, *A.* 193, 4(Grofse Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 82—83°. Siedet unter geringer Zerset bei 305—310°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

o-Amidomandelsäure $NH_2.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. Das Dioxindol $C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{NH}\rangle$ (s. Isatin) kann als das Anhydrid dieser Säure betrachtet werden.

o-Acetamidomandelsäure $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH(OH).CO_2H$ — s. Dioxindol.

Säuren $C_9H_{10}O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. **o-Oxymesitylensäure** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H(CO_2H:OH:CH_3:CH_3 = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von mesitylensulfonsaurem Kalium $C_6H_2(CH_3)_3(SO_3K)$ mit 3 Thln. Aetzkali auf 240—250° (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150,). Beim Schmelzen von Mesitol ($CH_3:CH_3:CH_3:OH = 1:3:5:6$) (JACOBSEN, *A.* 195,), *α*-Sulfomesitylensäure (REMSEN, BROUN, *Am.* 3, 220), Mesitylendifulsonsäure (BARTH, HERZIG, *M.* 1, 812) mit Kali. Beim Behandeln von o-Amidomesitylensäure $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)(CO_2H)$ mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 11, 2055). Aus (a-)m-Xylenol mit CO_2 und Natrium (Darstellung der Säure) (JACOBSEN, *B.* 14, 44). — Lange, flache Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 179°. Wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive blaue Färbung. Sublimirt leicht in flachen Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° in CO_2 und (a-)m-Xylenol (JACOBSEN, *A.* 195, 279); ebenso bei raschem Schmelzen mit Kali in hoher Temperatur (*A.* 206, 199). Geht bei längerem Erhitzen mit Aetzkali in o-o-Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$ und dann sehr langsam in Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$ über (J.).

Salze: JACOBSEN, *A.* 195, 276. — $NH_4.C_9H_9O_3$. — K.Ā. — $Ca.Ā_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. Hält $5H_2O$ (FITTIG, HOOGEWERFF). — $Ba.Ā_2 + 5H_2O$. Rechtwinklige Blätter. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. Färbt sich bei 140—150° schwarz-, infolge von Oxydation (F.). Hält $6H_2O$ (B., H). — $Zn.Ā_2 + 2H_2O$. Vierseitige Prismen.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. Flüssig (JACOBSEN).

2. **p-Oxymesitylensäure** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H(CO_2H:CH_3:OH:CH_3 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von p-Sulfaminmesitylensäure $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2NH_2)(CO_2H)$ mit Kali; beim Behandeln von p-Amidomesitylensäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 12, 606). Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Mesitol $(CH_3)_3C_6H_2(OH)$ mit Kali (JACOBSEN, *A.* 206, 197). — Haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 223° (J.). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Ammoniaksalz giebt mit (wenig) Eisenchlorid eine braune Fällung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Chloroform, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in CO_2 und (v-)m-Xylenol $C_6H_3(CH_3)_2(OH)$. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Dünne Prismen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Sehr lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: °. Etwas löslich in warmem Wasser (JACOBSEN, *B.* 12, 608).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113° (J.).

3. **(s-)Oxy-p-Xylylsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H(CO_2:OH:CH_3:CH_3 = 1:2:4:5)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Pseudocumenol ($CH_3:OH:CH_3:CH_3 = 1:2:4:5$) oder von Pseudocumolsulfonsäure mit Aetzkali (REUTER, *B.* 11, 30). — Nadeln. Schmelzp.: ° (JACOBSEN, *B.* 12, 436). Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. Wenig löslich in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220° in CO_2 und (a-)o-Xylenol (JACOBSEN). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Feine Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 1,135 Thle. Salz; in der Wärme bedeutend mehr (J.).

4. **Xyletinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von rohem Xylenol $C_6H_3(CH_3)_2(OH)$ mit Natrium und Kohlensäure (WROBLEVSKY, *Z.* 1868, 233). — Krystalle. Schmelzp.: 155°. Sublimirbar. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.Ā_2 + H_2O$. Nadeln.

5. **Aethylphenolcarbonsäure** $OH.C_6H_3(C_2H_5).CO_2H(CO_2H:OH:C_2H_5 = 1:2:5)$ (?). *Bildung.* Durch Behandeln von *α*-Aethylphenol $OH.C_6H_4(C_2H_5)$ mit Kohlensäure und Natrium (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 213). — Schmelzp.: 118—120°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

6. **o-Hydrocumarsäure** (Melilotsäure) $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Steinklee (Melilotus officinalis) theils frei, theils an Cumarin gebunden (ZWENGER, BODENBENDER, *A.* 126, 262). — *Bildung.* Beim Behandeln von Cumarin $C_9H_6O_2$ (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 122) oder von Cumarsäure $C_9H_8O_3$ (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10,) mit Natriumamalgam. — Lange, spiefsige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 82—83°. 1 Thl. Säure löst sich in 20 Thln. Wasser bei 18° und in 0,918 Thln. bei 40° (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 103); leichter löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine vorübergehende bläuliche Färbung. Geht bei der Destillation in das

Anhydrid $C_9H_8O_2$ über. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und S säure. — Starke einbasische Säure.

Salze: ZWENGER. — $K.C_9H_9O_3 + xH_2O$. Strahlig-blättrige Krystalle. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Verlust des Krystallwassers bei 125°. — $+ 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Kaum löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln; wenig lös kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser und A leicht löslich in Essigsäure. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Malachitgrüner Niederschlag, unlöslich in W Zersetzt sich leicht beim Erwärmen mit Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; kryst aus heifsem Wasser oder Alkohol in feinen Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln der mit Alkohol und Salzsäure (ZWENGER). — Grofse, monokline Prismen (aus Aether). Schm 34°; Siedep.: 273°. Unlöslich in kaltem Wassser; leicht löslich in Alkohol und A

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Beha von α- oder β-Cumarmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam KIN, *Soc.* 39, 415). — Kleine, glänzende Prismen (aus kochendem Ligroïn). Schm 92°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, mäfsig löslich in kochendem Li wenig in kochendem Wasser. — Das Baryumsalz bildet seideglänzende Nadeln, di mäfsig leicht in Wasser lösen. — Das Bleisalz ist ein pflasterartiger Niederschlag.

Anhydrid $C_9H_8O_2$. *Bildung.* Melilotsäure geht schon bei 100° zum Theil in hydrid über. Vollständig erfolgt diese Umwandlung durch Destillation (ZWENGE Tafeln. Schmelzp.: 25°; Siedep.: 272°. Riecht nach Cumarin. Unlöslich in k Wasser, wenig löslich in kochendem Wasser. Geht bei längerem Kochen mit Was Melilotsäure über.

Melilotol $C_9H_8O_2$. *Vorkommen.* Im blühenden Kraut von Melitotus offi (PHIPSON, *J.* 1875, 852). Wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. leiht der blühenden Pflanze ihren eigenthümlichen Geruch. — Geht beim Koche Kalilauge in Melilotsäure über (PHIPSON, *J.* 1878, 797).

Melilotsäureamid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkun concentrirtem Ammoniak auf Melilotsäureanhydrid oder Melilotsäureäthylester (ZWE *A. Spl.* 5, 120). — Nadeln. Schmelzp.: 70°. Wenig löslich in kaltem Wasser, lei heifsem, in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Melilotsäureanhydrid.

Dibrommelilotsäure $C_9H_8Br_2O_3$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Melil mit Brom (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 116). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schm 115°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in koch Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_9H_7Br_2O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln; löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol.

Methyläthersäuren $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. 1. α-S *Bildung.* Aus α-Cumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ und Brom, be löst in CS_2 (PERKIN, *Soc.* 39, 420). — Flache, durchsichtige Prismen (aus $CHCl_3$) setzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Schmilzt unter Zersetzung bei 156° bei r Erhitzen. Löst sich leicht in Alkohol unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, leicht in Eisessig. 100 Thle. CS_2 lösen 0,074 Thle., und 100 Thle. $CHCl_3$ 1,92 Durch Silberlösung wird sofort AgBr gefällt. Mit conc. Kalilauge entsteht Bromcu methyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$.

Methylester $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$. Beim Versetzen von α- rinmethyläthersäuremethylester $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2.CH_3$ mit Brom (beide gelöst CS_2), neben zweimal so viel des isomeren Methylesters der β-Säure. Umgekehrt β-Cumarinmethyläthersäuremethylester mit Brom nur wenig des β-Methylesters, s hauptsächlich α-Methylester $CH_3.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$ (PERKIN). — Durchsichtig talle (aus CS_2). Schmelzp.: 125°. 100 Thle. CS_2 lösen 3,42 Thle. Mäfsig lös kochendem Ligroïn. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in kochendem A Giebt mit alkoholischem Kali, in der Kälte, Bromcumarinmethyläthersäure (Schmelzp.

2. β-Säure. *Bildung.* Aus β-Cumarinmethyläthersäure und Brom (PERKI Krystalle. Zersetzt sich langsam bei 100°. In $CHCl_3$ und CS_2 viel leichter lösl die α-Säure (100 Thle. $CHCl_3$ lösen 6,64 Thle., und 100 Thle. CS_2 0,4 Thle. der β- — Verhält sich gegen Silberlösung und Alkalien wie die α-Säure.

Methylester $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Siehe den l ester der α-Säure (PERKIN). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Leicht in Alkohol, äufserst leicht in CS_2. Verhält sich gegen alkoholisches Kali wie der l ester der α-Säure.

Aethyläthersäureäthylester $C_{13}H_{16}Br_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO$ *Bildung.* Aus α- oder β-Cumarinäthyläthersäureäthylester $C_2H_5O.C_6H_4.C_2H_2.CO$

nd Brom (PERKIN, *Soc.* 39, 427). — Kleine, durchsichtige Prismen (aus Ligroïn). **Schmelzp.**: 78°. Wird von kalter, alkoholischer Kalilauge in HBr und Bromcumarin-**methyläthersäureäthylester** zerlegt.

Tribrommelilotsäure $C_9H_7Br_3O_3$. **Bromphenyldibrompropionmethyläthersäure** $C_{10}H_9Br_3O_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von **Bromdämpfen**, in der Kälte, auf α- oder β-Cumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ (**PERKIN**, *Soc.* 39, 417). — Krystallkörner (aus Benzol). Schmilzt bei 185—188° unter **Zersetzung**. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, sehr wenig in kaltem und in Aether. Wird **in** einer schwachen Kalilösung in CO_2, HBr und Dibromvinylanisol $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br$ zerlegt. Mit conc. Kalilauge entsteht bei 100° Methoxylbromphenylpropiolsäure $CH_3OC_6H_3Br.C_2.CO_2H$.

Tetrabrommelilotsäure $C_9H_6Br_4O_3$. **Dibromphenyldibrompropionmethyläther-säure** $C_{10}H_8Br_4O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von **Brom**phenyldibrompropionmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br_2.CO_2H$ mit Bromdämpfen (**PERKIN**). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 200—202°.

Jodmelilotsäure $C_9H_9JO_3$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_{11}JO_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_3J.CO_2H$. α- und β-Cumarinmethyläthersäure verbinden sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure **beim** Stehen in der Kälte (PERKIN, *Soc.* 39, 429). Behandelt man die in beiden Fällen **erhaltenen** Additionsprodukte mit Sodalösung, so tritt Spaltung in CO_2, HJ und Vinyl-**anisol** $CH_3O.C_6H_4.C_2H_3$ ein.

Dinitromelilotsäure $C_9H_8N_2O_7 = C_9H_8(NO_2)_2O_3$. *Darstellung.* Durch Aufkochen **von** Melilotsäure mit nicht zu viel conc. Salpetersäure (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 118). — Gelbe **Prismen** (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Die Salze **sind** gelb oder roth und meist schwerlöslich in Wasser. — $Ba.C_9H_6N_2O_7 + H_2O$. Zinnober-**rother** Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_6N_2O_7$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag.

7. Hydro-p-Cumarsäure $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im normalen **Menschenharn**; im Eiter einer jauchigen Peritonitis (BAUMANN, *H.* 4, 307). — *Bildung.* **Beim** Behandeln von p-Cumarsäure $C_9H_8O_3$ mit Natriumamalgam (HLASIWETZ, *A.* 142, 358). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Amidohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$ (BUCHANAN, GLASER, *Z.* 1869, 197). Bei der Fäulniss von Tyro-**sin** (BAUMANN, *B.* 12, 1450) oder von Fleisch (E. u. H. SALKOWSKI, *B.* 13, 190). — *Darstellung.* Man übergiefst 6 g Tyrosin mit 5 l Wasser, setzt einige Flocken von faulem **Pankreas** hinzu und lässt 2 Tage im Brütofen stehen. Dann wird auf $1/10$ des Volumens ver-**dunstet**, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure **aus dem** ätherischen Auszuge löst man in wenig Wasser, fällt die gelösten Fettsäuren durch **Bleizucker** und entbleit das Filtrat durch H_2S (BAUMANN, *B.* 12, 1451; 13, 279). — Kleine, **monokline** Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in heifsem Wasser, **Alkohol** und Aether. Die kalt gesättigte, wässrige Lösung giebt auf Zusatz eines Tropfens **Eisenchlorid**lösung eine deutlich blaue Färbung und scheidet dann ein Harz aus (BU-**CHANAN**, GLASER). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt bei der Fäulniss durch **Pankreas**: Phenol, p-Kresol und p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$ (BAUMANN, *H.* 4, 305). **Wird** nicht durch Bleizucker gefällt. Zerfällt beim Schmelzen mit 8—10 Thln. Aetz-**natron** in p-Oxybenzoësäure, Essigsäure und Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259). — **Ba**$(C_9H_9O_3)_2$. Krystallinische Warzen (B., G.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. **Tafeln** und Blättchen, löslich in 130 Thln. kaltem Wasser (BAUMANN, *H.* 4, 305). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Dunkelgrüne Prismen, schwer löslich in Wasser (BAUMANN). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher **Niederschlag** (HLASIWETZ; B., G.).

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Be-**handeln** von p-Methoxylphenylakrylsäure $C_{10}H_{10}O_3$ (= $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$) mit **Natriumamalgam** (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Federartige Krystalle (aus kochendem Wasser). **Schmelzp.**: 101°.

Tyrosin (Hydro-p-Cumaraminsäure) $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.C_2H_3(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Leucin, in der Leber bei gestörter Funktion derselben **nicht** in gesunden, frischen Lebern) (FRERICHS, STAEDELER, *J.* 1856, 702); in der Coche-**nille** (WARREN de la RUE, *A.* 44, 35); in Kürbiskeimlingen (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, 710). — *Bildung.* Bildet sich, neben Leucin, bei der Zersetzung von Albuminaten durch **Schmelzen** mit Kali (LIEBIG, *A.* 57, 127), durch Kochen mit verdünnter Salz- oder **Schwefelsäure** oder durch Fäulniss (BOPP, *A.* 69, 20). Beim Kochen von Ochsenhorn (**HINTERBERGER**, *A.* 71, 72), Federn, Haare u. s. w. (KÖLLER, LEYER, *A.* 83, 332) mit ver-**dünnter** Schwefelsäure. — *Darstellung.* Man kocht 16 Stunden lang ein Gemenge von 6 k **Hornspänen**, 12 k Vitriolöl und 60 l Wasser unter stetem Erneuern des verdampfenden Wassers. **Man** neutralisirt hierauf mit Kalk, filtrirt durch einen Spitzbeutel und kocht den Gyps zweimal **mit** Wasser aus. Die Flüssigkeit wird auf die Hälfte eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert,

filtrirt und das Filtrat mit Bleiweifs zum dünnen Brei angerührt. Man behandelt das mit H_2S und erhält aus dem eingedickten Filtrat Krystalle von Tyrosin. Die vom Tyro gegossene, syrupähnliche Mutterlauge scheidet, bei mehrmonatlichem Stehen, Krystalle von aus, denen etwas Tyrosin beigemengt ist. Durch Behandeln des Gemenges mit Alkohol das Tyrosin zurück (BEYER, *Z.* 1867, 436). — Zur Reinigung krystallisirt man das Tyro mit viel Alkohol versetztem Ammoniak um (HOFMEISTER, *A.* 189, 25) (s. unten). 100 Hornspäne geben 3,6 Thle. Tyrosin und 10 Thle. Leucin. — Ausbeute von Tyrosin und aus anderen Albuminaten: ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596. — Feine, seideglä Nadeln. Löslich in 150 Thln. siedenden Wassers, in 1900 Thln. Wasser von 13500 Thln. kaltem Alkohol (von 90%); unlöslich in Aether (STAEDELER, *A.* 1: Zerfällt beim Erhitzen auf 270° in CO_2 und Aethyloxyphenylamin $C_8H_{11}NO = (OH$ $C_2H_4(NH_2)$. — Nach FRÖHDE (*J.* 1860, 579) soll beim Kochen von Tyrosin mit säuregemisch Blausäure, Bittermandelöl, Benzoësäure, Ameisensäure und Essigsä bildet werden. WANKLYN und THUDICHUM (*Z.* 1869, 669) beobachteten bei diese tion nur die Bildung von Ameisensäure und einer Chromverbindung $C_9H_{11}NO$. Von verdünnter Salpetersäure wird Tyrosin in salpetersaures Nitrotyrosin über Daneben entsteht meist ein rother Farbstoff — *Erythrosin* (STAEDELER). Starke S säure erzeugt Dinitrotyrosin und dann Oxalsäure. Giebt mit Salzsäure und l chlorat Chloranil (STAEDELER). Zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali glatt in benzoësäure, Essigsäure und NH_3. Während Chlor nur harzige Zersetzungsp erzeugt (WICKE, *A.* 101, 318), wird mit Brom krystallisirtes Dibromtyrosin e Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140—150° wird aller Stick Ammoniak abgeschieden (HÜFNER, *Z.* 1868, 391). Tyrosin liefert beim Er mit Vitriolöl eine Sulfonsäure. Bei der Fäulniss von Tyrosin, in Gegenwart vo Pankreas, wird Hydro-p-Cumarsäure gebildet. Bei der Fäulniss durch Cloakens und gehindertem Luftzutritt entsteht p-Kresol (WEYL, *H.* 3, 322). — Verhalten d sins gegen salpetrige Säure: WICKE, *A.* 101, 317; THUDICHUM, WANKLYN, *Z.* 18

Reaktionen des Tyrosins. 1. Man versetzt eine wässrige Lösung von mit einer möglichst neutralen Quecksilbernitratlösung $Hg(NO_3)_2$, so lange als beim noch ein gelbweifser Niederschlag entsteht. Dann vermischt man ein Reagenzg Wasser mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure und giefst diese Mischung weise in die Tyrosinlösung. Nach Zusatz eines jeden Tropfens wird aufgekocl Gegenwart von Tyrosin wird der Niederschlag dunkelroth und weniger voluminös (R MANN, *A.* 87, 124; L. MEYER, *A.* 132, 156).

2. Man übergiefst Tyrosin mit einigen Tropfen Vitriolöl, erwärmt auf freiem F zu völliger Lösung, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. Ma auf, filtrirt und setzt zum Filtrat tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung. Es eine violette Färbung (PIRIA, *A.* 82, 241; STAEDELER, *A.* 116, 66).

3. Man stellt das charakteristische Kupfersalz dar.

Salze: STAEDELER, *A.* 116, 67. — Aus der Lösung von Tyrosin in NH_3 kr ammoniakhaltiges Tyrosin, welches erst durch Kochen mit Alkalien alles A verliert (BAUMANN, *H.* 4, 320). — $Na_2.C_9H_9NO_3$. — $Ca.C_9H_9NO_3$. — $Ba.C_9H$ $2H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Tyrosin in Barytwasser — Krystallinischer schlag. Ziemlich schwer löslich in Wasser, in kaltem reichlicher als in heifsem; die Lösung wird durch Alkohol gefällt. Wird durch Kohlensäure total zerlegt in Tyr $BaCO_3$. — $Ba(C_9H_{10}NO_3)_2$ (bei 120°). *Darstellung.* Durch Kochen von Tyrosin mit — $C_9H_{11}NO_3.2HgO + 2H_2O$ und $+ 1H_2O$; — $C_9H_{11}NO_3.3HgO + H_2O$ (VINTSCHGAU, 985). — $Cu(C_9H_{10}NO_3)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tyrosin mit Kupferoxydh Kleine, dunkelblaue Nadeln. Löslich in 1230 Thln. kalten und in 240 Thln. k Wassers. Unlöslich in Alkohol und Aether. Scheidet beim Kochen mit Wasser Kupferoxyd ab (HOFMEISTER, *A.* 189, 24). — $Ag_2.C_9H_9NO_3 + H_2O$. *Darstellung.* Eingiefsen einer ammoniakalischen Tyrosinlösung in $AgNO_3$. — Amorpher Niederschlag löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und Salpetersäure. — $Ag.C_9H_{10}NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver.

$C_9H_{11}NO_3.HCl$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Tyrosin in starker Salzsäure *A.* 101, 315). — Schuppen oder lange, platte Prismen. Wird von Wasser sogleich Bestandtheile zerlegt. Leicht löslich in absolutem Alkohol. — $(C_9H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. gelbbraune Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (GINTL, *Z.* 1869, $C_9H_{11}NO_3.HNO_3$. (?) — $C_9H_{11}NO_3.H_2SO_4$. Lange feine Nadeln. Löst sich in Wass Zersetzung.

Dibromtyrosin $C_9H_9Br_2NO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Setzt man trocknes Tyr gewöhnlicher Temperatur, den Dämpfen von Brom aus, so entsteht bromwasserst Dibromtyrosin (GORUP, *A.* 125, 281). — Feine Nadeln oder (aus verdünnten wä Lösungen) grofse rhombische Tafeln. Löslich in 218 Thln. Wasser von 16°

, kochendem Wasser. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalien und ver- Mineralsäuren. Wird von conc. Salpetersäure in Dinitrotyrosin übergeführt. it Bleiessig und Quecksilberoxydnitrat Niederschläge. Giebt an Natriumamalgam om ab, nicht aber an Silberoxyd. — $Ag_2.C_9H_7Br_2NO_3 + 2H_2O$. Krystallinischer ılag. Wird von Salpetersäure leicht zerlegt in Bromsilber und Dinitrotyrosin.

$_9Br_2NO_3.HCl + 1^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. — $C_9H_9Br_2NO_3.HBr$. Feine Nadeln, löslich :r und Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — $(C_9H_9Br_2NO_3)_2.H_2SO_4$. löslich in Wasser und Alkohol.

rotyrosin $C_9H_{10}N_2O_5 = C_9H_{10}(NO_2)NO_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Tyrosin iger Salpetersäure entsteht salpetersaures Nitrotyrosin (STRECKER, *A.* 73, 70). — *'ung.* Man übergiefst ein 1 Thl. Tyrosin mit 4 Thln. Wasser und setzt allmählich alpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzu. Nach 12-stündigem Stehen in der Kälte werden talle abgesogen, in Wasser gelöst und mit so viel NH_3 versetzt, dass keine Röthung 'STAEDELER, *A.* 116, 77). — Blassgelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Sehr öslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, unlöslich in Alkohol und Aether. öslich in Alkalien mit rother Farbe; leicht löslich in verd. Mineralsäuren.

e: STAEDELER. — $Ba(C_9H_9N_2O_5)_2$ (bei 100°). Blutrothe, amorphe Masse. — $Hg_2.C_9H_8N_2O_5$ (?) HUM, WANKLYN, *Z.* 1869, 669). — $Ag_2.C_9H_8N_2O_5 + H_2O$. Wird aus Silberlösung mit kalischer Nitrotyrosinlösung als voluminöser, orangefarbener Niederschlag erhalten, der einem körnigen tiefrothen Pulver zusammenfällt.

$_{10}N_2O_5.HCl + {}^1/_2H_2O$. Citronengelbe Nadeln. — $C_9H_{10}N_2O_5.HNO_3$. Citronengelbe Nadeln. n 5 Thln. kaltem Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch conc. Salpetersäure — $(C_9H_{10}N_2O_5)_2.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln und Körner.

ıitrotyrosin $C_9H_9N_3O_7 = C_9H_9(NO_2)_2NO_3$. *Bildung.* Beim Verdunsten von saurem Nitrotyrosin mit einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und Salpeter- pec. Gew. = 1,3) in gelinder Wärme (STAEDELER, *A.* 116, 82: vrgl. dagegen THU- , WANKLYN, *Z.* 1869, 669). — Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Sehr wenig lös- kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem, leicht in Alkohol. Sehr beständig. et sich nicht mit Säuren. — $Ca.C_9H_7N_3O_7 + 3H_2O$. Goldgelbe, sechsseitige Tafeln. nig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in verdünnter Essigsäure. $_{}H_7N_3O_7 + 2H_2O$. Rubinrothe Prismen mit grünem Reflex. Explodirt heftig beim Er- In Wasser viel löslicher als das Kalksalz.

ıidotyrosin $C_9H_{12}N_2O_3 = C_9H_{10}(NH_2)NO_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln des sins mit Zinn und Salzsäure (BEYER, *Z.* 1867, 437). — Krystallpulver. Sehr leicht n Wasser, schwer in heifsem Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3.2HCl + H_2O$. Lange Nadeln. ch in wässriger Lösung rasch braunviolett. Leicht löslich in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3$. Krystalle. — $C_9H_{12}N_2O_3.2H_2SO_4$. Warzen; leicht löslich in Wasser. — $2(C_9H_{12}N_2O_3$. $ZnSO_4$. Krystalle.

rosinsulfonsäure $C_9H_{11}NSO_6 + 2H_2O = C_9H_{10}(SO_3H)NO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Erwärmen von 1 Thl. Tyrosin mit 4—5 Thln. Vitriolöl auf 100° (STAEDELER, *A.* ı. — Stärkemehlartiges Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. Scheidet sich aus ifsen, concentrirten, wässrigen Lösung beim Erkalten in wasserfreien, kystallinischen ab, die sich äufserst schwer in kaltem Wasser lösen. Aus der Lösung der altigen Säure wird durch conc. Salzsäure die wasserfreie Säure gefällt. Die wäss- sung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Die Salze sind ch amorph und meist leicht löslich in Wasser. — $NH_4.C_9H_{10}NSO_6 + H_2O$. — $_{0}NSO_6)_2 + 5H_2O$. — $Ba(C_9H_{10}NSO_6)_2 + 4H_2O$. Gummiähnliche Masse. Reagirt alkalisch; t unangenehm salzig und bitter.

rch Erhitzen von 1 Thl. Tyrosin mit 4—5 Thln. Schwefelsäure auf freiem Feuer ch STAEDELER) eine isomere Tyrosinsulfonsäure entstehen, deren Baryumsalz $_{10}NSO_6)_2$ amorph ist, neutral reagirt und süfs schmeckt.

ıitzt man Tyrosin mit 15—20 Thln. Vitriolöl auf freiem Feuer, so entstehen re zweibasische Sulfonsäuren. Mit Baryt neutralisirt, krystallisiren zunächst $Ba.C_9H_9NSO_6 + 3H_2O$, die sich schwer in kaltem Wasser lösen und mit Eisen- dieselbe violette Färbung geben, wie die Salze $Ba(C_9H_{10}NSO_6)_2$ (STAEDELER).

ıloretinsäure $OH.C_6H_4.CH(CO_2H).CH_3$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Phlo- it Kalilauge. $C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin) (HLASIWETZ, . 700). — *Darstellung.* Man kocht 20 g Phloretin mit 150 cm Kalilauge (spec. Gew. 3 Stunden lang, neutralisirt dann genau mit H_2SO_4, giebt sehr wenig überschüssiges dicarbonat hinzu und zieht das Phloroglucin mit Aether aus. Nun wird mit H_2SO_4 über- und die Phloretinsäure in Aether aufgenommen. Dieselbe wird aus Wasser umkrystal- CHIFF, *A.* 172, 357). — Monokline Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 128—130°. löslich in kaltem Aether. Färbt sich mit Eisenchlorid grün. Zerfällt beim Glühen

Lösung von p-Nitrozimmtsäure in verdünnter Sodalösung (BEILSTEIN, KUHLBERG 163, 142). — Kleine, flache, rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 165°. ständiger und in Wasser weniger löslich als Phenylchlormilchsäure.

4. **Atrolaktinsäure** $C_9H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.C(C_6H_5)(OH).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bil* Durch Kochen von Bromhydratropasäure $C_9H_9BrO_2$ (Additionsprodukt von HB Atropasäure) mit Sodalösung (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 153; FITTIG, KAST, *A* 24). Beim Erwärmen von Hydratropasäure $C_9H_{10}O_2$ mit alkalischer Chamäleonl (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 13, 374). Beim Behandeln von Acetophenonhydro $CH_3.CO.C_6H_5.HCN$ (= $CH_3.C(OH)CN.C_6H_5$) mit rauchender Salzsäure, in der (SPIEGEL, *B.* 14, 1353; TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1980). Durch Kochen von salz α-Amidohydratropasäure $CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CO_2H$ mit (1 Mol.) Natriumnitritlösung stellung von Atrolaktinsäure) (TIEMANN, KÖHLER). — Breite Nadeln oder rhombische Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 80—85°. Die haltige Säure schmilzt bei 90—91°, die wasserfreie Säure bei 93—94°. Leicht lösl kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heifsem. Bleibt beim Erhitzen mit Baryt auf 140—150° zum gröfsten Theile und beim blofsen Kochen mit Barytwasser völl verändert (Unterschied von Phenylmilchsäure). Spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure in Wasser und Atropasäure (L., R.). Verbindet sich leicht mit bei sättigter Bromwasserstoffsäure zu α-Bromhydratropasäure (F., K.)

Salze: FITTIG, WURSTER. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 8H_2O$. Kleine Drusen oder Krusten. löslich in siedendem Wasser, schwerer in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Drusen. löslich in kalten Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Blättchen oder Nadeln. Sehr schw lich in kaltem Wasser.

Nitril $CH_3.C(C_6H_5)(OH).CN$ — s. Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.C(OC_2H_5)(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das dieser Säure entsteht beim Vermischen von Acetophenonchlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ (aus phenon und PCl_5 dargestellt) mit einer Lösung von KCN in 50procentigem (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 13, 2041). Beim Kochen mit Baryt geht das N die Säure über. Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Bromhydratrop ester mit Natriumalkoholat (RÜGHEIMER, *B.* 14, 447). — Kleine Säulen (aus L Schmelzp.: 59,5—62°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether. beim Kochen mit HCl Atropasäure $C_9H_8O_2$.

Dibromatrolaktinsäure $C_9H_8Br_2O_3 = CHBr_2.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$. *Bildung* Eintragen von Benzol in ein, in der Kälte bereitetes, Gemisch von 1 Thl. Dibrom traubensäure und 20 Thln. Vitriolöl (BÖTTINGER, B. 14, 1236). $C_3H_2Br_2O_4 + C$ $C_9H_8Br_2O_3$. Das Produkt wird in Wasser gegossen und der Niederschlag aus umkrystallisirt. Die Waschwasser geben beim Schütteln mit Aether noch ziemli von der Säure. — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 167°. Ziemlich leicht in Benzol und in heifsem Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser. Zerfällt beim E mit Wasser in CO_2, HBr und Bromacetophenon. $C_9H_8Br_2O_3 = CO_2 + HBr + C_6$ CH_2Br. Wird von Natriumamalgam in Atrolaktinsäure übergeführt. Starke Sä Der Aethylester ist ölig und wird sehr leicht durch verdünnte Sodalösung vers

5. **Tropasäure** $C_6H_5.CH(CH_2.OH).CO_2H$. *Bildung.* Atropin spaltet sich be wärmen mit Barytwasser in Tropasäure und Tropin. $C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H$ $C_8H_{15}NO$ (LOSSEN, *A.* 138, 233). In gleicher Weise zerfällt das isomere Hyos (LADENBURG, *B.* 13, 254). Beim Erhitzen von Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$ mit lösung auf 120° (SPIEGEL, *B.* 14, 237)oder beim Kochen mit Potaschelösung (Darstellt Tropasäure) (MERLING, *A.* 209, 5). — *Darstellung.* Man erwärmt Atropin mit Bar auf 60°, fällt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die aus dem Aether abgeschiedene säure wird mit Benzol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (KRAUT, *A.* 148, 2 Scheidet sich aus der heifsen, conc., wässrigen Lösung in Nadeln, beim freiwillige dunsten in Tafeln ab. Schmelzp.: 117—118° (LOSSEN; FITTIG, WURSTER, *A.* 19 Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in 49 Thln. Wasser von 14,5° (Loss jedem Verhältniss in heifsem. Fast unlöslich in CS_2 und in kaltem Benzol. Bleit Erhitzen mit Wasser auf 130° unverändert. Geht bei längerem Kochen mit B Atropasäure $C_9H_8O_2$ über. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° entsteht Is säure $C_9H_8O_2$ (LOSSEN) und bei 180° Tropid. PCl_5 erzeugt Chlorhydratropasäur $C_9H_8ClO.Cl$. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Viereckige Tafeln (LOSSEN). Rhombische E (ULRICH, *A.* 209, 6). Krystallisirt auch wasserfrei (KRAUT). Wandelt sich bei 220° in saures, isatropasaures und kohlensaures Salz um (K.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; lässt heifsem Wasser umkrystallisiren (L.).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.C_2H_4O.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem S und Jodäthyl (LADENBURG, *B.* 12, 948). — Unkrystallisirbarer Syrup.

Tropid $C_9H_8O_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Tropasäure für sich auf 160° r mit rauchender Salzsäure auf 180° (LADENBURG, *B.* 12, 947). — Zähflüssiger Syrup. ndelt sich beim Erwärmen mit Kalkhydrat auf 60° theilweise wieder in Tropa- re um.

Chlortropasäure $C_9H_9ClO_3$. *Bildung.* Durch Uebergiefsen von Atropasäure mit sriger unterchloriger Säure (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 13, 377). — Krystalle. melzp.: 128°—130°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Benzol. Geht n Behandeln mit Zinkstaub und Eisenfeile, in alkalischer Lösung, in Tropasäure über.

Säuren $C_9H_{10}O_3$ von unbekannter Constitution.

. **Alorcinsäure** $C_9H_{10}O_3 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge (neben Orcin l p-Oxybenzoësäure) beim Schmelzen von Aloë mit Aetznatron (WESELSKY, *A.* 167, — *Darstellung.* Man schmilzt 1 Thl. Socotora-Aloë mit 3 Thln. Aetznatron in einer ge- nigen eisernen Pfanne, bis der anfangs gebildete Schaum stark einsinkt, säuert die Schmelze verd. Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den Aether und entfernt dem Rückstande die meiste p-Oxybenzoësäure durch Krystallisation. Die Mutterlauge von dieser re versetzt man mit Wasser, fällt mit Bleizucker, entbleit das Filtrat durch H_2S und sättigt mit $BaCO_3$. Durch Aether wird nun das Orcin ausgezogen und dann die Lösung aufs neue mit wefelsäure und Aether behandelt. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich noch etwas xybenzoësäure aus. Die Mutterlauge davon neutralisirt man mit $BaCO_3$, fällt fremde Bei- igungen durch Bleizucker und dann durch Bleiessig Alorcinsäure. Der Niederschlag wird ch Schwefelsäure zerlegt, die Säure durch Aether ausgezogen und dann der trocknen Destilla- i unterworfen. Es geht das Anhydrid über, welches man durch anhaltendes Kochen mit sser in Alorcinsäure überführt. — Lange Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei 97° und nach n Trocknen im Vacuum, über H_2SO_4, bei 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, r leicht in Alkohol und Aether. Geht bei der Destillation in das Anhydrid über. rd von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die alkalischen Lösungen der Säure färben sich der Luft intensiv kirschroth. Mit wenig eines Alkalihypochlorites tritt Purpur- bung ein. Reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silber- ung. Zerfällt beim Schmelzen mit 3 Thln. Aetzkali in Essigsäure und Orcin. $C_9H_{10}O_3$ $H_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_8O_2$. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Längliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine deln. Ziemlich löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Smaragdgrüne ystalle. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether und Alkohol.

Anhydrid $C_9H_8O_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 138°. Sublimirt, zwischen Uhr- isern, in Blättchen. Löst sich langsam in siedendem Wasser, dabei in Alorcinsäure ergehend. Rascher erfolgt die Umwandlung in Gegenwart von kohlensauren Alkalien.

Acetylalorcinsäure $C_{11}H_{12}O_4 + H_2O = C_9H_9(C_2H_3O)O_3 + H_2O$. *Bildung.* Aus lorcinsäure und Acetylchlorid (WESELSKY). — Nadeln. Leicht löslich in Aether und lkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 125°. Zer- llt bei der Destillation in Essigsäure und Alorcinsäureanhydrid.

2. **Usnetinsäure** (Decarbousninsäure). *Vorkommen.* In kleiner Menge, neben arbousninsäure $C_{19}H_{18}O_8$, in der Bartflechte (Usnea barbata *Hoffmann*) (HESSE, B. 10, 126). — Platte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Ligroïn, schwer slich in Chloroform, leicht in Aether, sehr leicht in kochendem Alkohol. Die alko- olische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Giebt, in alkalischer ösung, mit wenig Natriumhypochlorit keine Färbung.

3. **Glycyphyllsäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von Glycyphyllin (s. indiff. Stoffe) it KHO bei 250° (WRIGHT, RENNIE, *Soc.* 39, 239). — Krystalle. Schmelzp.: 127—128°. iefert beim Glühen mit Natronkalk einen phenolartigen Körper, der aber von Eisen- hlorid nicht gefärbt wird. — $Ag.C_9H_9O_3$.

. **Säuren** $C_{10}H_{12}O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. **o-Oxyphenylbuttersäure** $OH.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. **Methyl- äthersäure** $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- der β-Propioncumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam PERKIN, *Soc.* 39, 432). — Undeutliche Krystalle; zuweilen durchsichtige Prismen (aus igroïn). Schmelzp.: 55—56°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Wenig löslich in ochendem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, CS_2 und Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). leine, durchsichtige Tafeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser.

Dibromoxyphenyldibrombuttersäure $C_{10}H_8Br_4O_3$. **Methyläthersäure** $C_{11}H_{10}Br_4O_3$ $CH_3O.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder Propioncumarinmethyläthersäure mit Bromdämpfen (PERKIN). — Krystallpulver (aus HCl_3). Schmelzp.: 200°. Mäfsig löslich in heifsem Wasser; zersetzt sich allmählich

beim Kochen mit Wasser. Wenig löslich in kaltem Chloroform; leicht, aber nicht zersetzt, löslich in Alkohol. Kaum löslich in kaltem Ammoniak.

2. **Methyläthylsalicylsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_2H_5).CO_2H(CO_2H : OH : CH_3 :$ 1 : 2 : 3 : 5) (?). *Bildung.* Durch Schmelzen der Sulfonsäure des s-Dimethyläthylb $C_6H_2(CH_3)_2(C_2H_5)(SO_3H)$ mit Kali (JACOBSEN, *A.* 195, 284). — Lange Nadeln (au dünntem Alkohol). Schmelzp.: 147—149°. Färbt sich mit Eisenchlorid blau. Wasserdämpfen flüchtig.

3. *α*-**Oxycuminsäure** $OH.C_6H_3[CH(CH_3)_2].CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1:2:$ *Bildung.* Bei längerem Schmelzen von *α*-isocymolsulfonsaurem Natrium mit A (JACOBSEN, *B.* 12, 432). — Kleine, flache Prismen (aus Wasser), große Blätter (au dünntem Weingeist). Schmelzp.: 88°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Giebt Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung. — Das Baryumsalz bildet kurze Pr die sich nur mäßig leicht in kaltem Wasser lösen.

Mit dieser Säure müsste die Oxycuminsäure identisch sein, welche CAHOU 109, 20) durch Behandeln von Amidocuminsäure mit salpetriger Säure dargestell — Dieselbe bildet kleine Prismen, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Al Silbersalz: $Ag.C_{10}H_{11}O_3$.

4. *β*-**Oxycuminsäure** $OH.C_6H_3[CH(CH_3)_2].CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1:3:4)$ *dung.* Durch längeres Schmelzen des *β*-isocymolsulfonsauren Natriums mit A (JACOBSEN, *B.* 12, 433). — Schmelzp.: 166—170°. Mit Wasserdämpfen schwer fl Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung.

5. **Cumophenolcarbonsäure** $OH.C_6H_3[CH(CH_3)_2].CO_2H(CO_2H : C_3H_7 : OH = 1$ *Bildung.* Durch Behandeln von Cumophenol p-$C_6H_4(C_3H_7).OH$ mit Natriu Kohlensäure (PATERNÒ, MAZZARRA, *J.* 1878, 806). — Flache Nadeln oder Blättche alkoholischem Wasser). Schmelzp.: 120,5°. Unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in Wasser, reichlicher in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige l giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Blätte $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Weißer Niederschlag; löst sich wenig in siedendem Wasser und schei daraus in kleinen Krystallen ab. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$.

6. **Isooxycuminsäure** $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1:2:4)$. *Bi* Bei anhaltendem mäßigen Erhitzen von Carvacrol $(OH : C_3H_7 : CH_3 = 1:3:6)$ mit A (JACOBSEN, *B.* 11, 1061). — Flache Nadeln oder kurze Blättchen (aus Wasser). Sch 93°. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Mit Wasserd leicht flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem, seh in Alkohol, Aether, Chloroform. Zerfällt bei der trocknen Destillation oder be hitzen mit conc. Salzsäure auf 190° in CO_2 und m-Propylphenol. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2$ lich leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine rhombische Tafeln oder kurze Prismen. Z schwer löslich in Wasser.

Nitroisooxycuminmethyläthersäure $C_{11}H_{13}NO_5 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_3H_7)$ *Bildung.* Beim Kochen von Cymophenolmethyläther mit verdünnter Salpet (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1880, 664). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 145—1 $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

7. **Thymooxycuminsäure** $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1:3:4)$. *dung.* Entsteht, neben Oxyterephtalsäure $C_8H_6O_5$, Oxybenzoësäure u. a. Pro beim Schmelzen von Phenol mit Aetzkali (BARTH, *B.* 11, 1571). Aus Amido säure und salpetriger Säure (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1663). — *Darstellung* schmilzt Thymol mit Aetzkali, säuert die Schmelze mit Schwefelsäure an und schütt Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser krystallisirt, wo zunächst die sehr schwer lösliche Oxyterephtalsäure abscheidet. — Lange, dünne Nade Wasser). Schmelzp.: 141—143°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich in heißem, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die kalt gesättigten Lö werden durch Eisenchlorid fast unmerklich getrübt. Wird nur in ganz conce Lösung durch Bleizucker gefällt. Wird von conc. Salzsäure bei 200° nicht ange Destillirt zum Theil unzersetzt und zerfällt anderntheils in Wasser und Anhydrid. Glühen mit Aetzkalk entstehen phenolartige Körper (C_6H_6O und C_7H_8O?) und (i unlösliche) anisolartige Körper ($C_8H_{10}O$ und $C_9H_{12}O$?). Geht bei längerem Sch mit Aetzkali in Oxyterephtalsäure über, welche dann weiter in CO_2 und Oxyl säure zerfällt. — $Na_2.C_{10}H_{10}O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure, im Vacuum getrockne fließliche Krystalle. — $Na.C_{10}H_{11}O_3$ (bei 110°). Große Blätter, die sehr leicht verwitt $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$ (bei 130°). Krystallinische Massen. Leicht löslich in Wasser. — $Cd(C_{10}$ $+ H_2O$. Kleine Tafeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Aether. — $Ag.\bar{A}$. Nied (*L., L.*).

'lester $C_{12}H_{16}O_3 = OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln mit Alkohol und HCl. — Lange Prismen. Schmelzp.: 73—75° (BARTH).
drid $C_{20}H_{22}O_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Säure bis zum Sieden und des nicht flüchtigen Rückstandes mit Wasser (BARTH). — Amorph. Unlös- ›chendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und in Kalilauge. Kochen mit Kali in Thymooxycuminsäure über.
mthymooxycuminsäure $C_{10}H_{10}Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Verreiben der Säure BARTH). — Krystallinische Masse.
opylphenolcarbonsäure $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1:2:3)$. Durch Behandeln von o-Normalpropylphenol $C_3H_7.C_6H_4(OH)$ mit Natrium nsäure (SPICA, *J.* 1878, 585). — Schmelzp.: 93—94°. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. $_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$. Weißer Niederschlag.
›pylphenolcarbonsäure $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1:2:5)$. Durch Behandeln von p-Normalpropylphenol $C_3H_7.C_6H_4(OH)$ mit Natrium nsäure (SPICA, *J.* 1878, 585). — Schmelzp.: 98°. Wird durch Eisenchlorid rbt. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$.

koholsäuren. 1. **p-Oxypropylbenzoësäure** $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bil-* steht, neben Terephtalsäure, bei der Oxydation von Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ mit alka- mäleonlösung (R. MEYER, *B.* 11, 1283). — *Darstellung.* Man setzt zu der auf 100° Lösung von 1 Thl. Cuminsäure in 20 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) so lange mlich concentrirten Chamäleonlösung, in kleinen Antheilen, bis keine Entfärbung mehr nn fügt man etwas Alkohol zu, filtrirt, säuert das Filtrat mit HCl an und schüttelt ıus. Die aus dem Aether abgeschiedene Säure wird von einer kleinen Menge Terephtal- ı Umkrystallisiren aus Wasser, befreit. — Lange, dünne Prismen (aus nicht zu r, heifser, wässriger Lösung). Schmelzp.: 155—156°. In heifsem Wasser be- slicher als in kaltem; sehr leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (ROSICKI, MEYER, *B.* 11, 1791) Behandeln mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (R., M., *B.* 11, 2172) in nzoësäure $C_{10}H_8O_2$ über. Sogar beim Behandeln von Oxypropylbenzoësäure ist und Salzsäure entsteht nur Propenylbenzoësäuremethylester. Beim Glühen ntstehen Allylbenzol $C_6H_5.C_3H_5$ (?) und wenig p-Diphenylbenzol $C_6H_4(C_6H_5)_2$. Chromsäuregemisch zunächst zu Acetophenoncarbonsäure $C_9H_8O_3$ und dann ılsäure oxydirt.
: MEYER, ROSICKI, *B.* 11, 1791. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$. Leicht löslich. — O. Leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag, der in kochen- schmilzt, ohne sich merklich zu lösen (M., *B.* 11, 1285). — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hell- rpher Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$ + ystallinischer Niederschlag. Löst sich schwer in kochendem Wasser und krystallisirt ıombischen Tafeln.
ısäure $C_{10}H_{12}SO_6(CO_2H : SO_3H : C_3H_6.OH = 1:2:4)$. *Bildung.* Das Kalium- ıt beim Behandeln von cymolsulfonsaurem Kalium (R. MEYER, BAUR, *B.* 13, 1495) -isocymol-α-sulfonsaurem Kalium (MEYER, BONER, *B.* 14, 1136, 2391) mit $KMnO_4$. $_0SO_6 + 5H_2O$. Grofse, dicke, rhombische Tafeln. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$. aus Alkohol in Nadeln mit $2H_2O$. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Geht ıpfen mit conc. Salzsäure in die Säure $C_{10}H_{10}SO_5$ (?) über. — $Ba.C_{10}H_{10}SO_6$. Mikro- ättchen. — $Pb.C_{10}H_{10}SO_6$. Aehnelt dem Baryumsalz.
ropylphenylameisensäure $OH.C_3H_6.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen ·opylbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6Br$ (Einwirkungsprodukt von Brom auf Cumin- er Hitze) mit alkoholischem Kali erhielt CZUMPELIK (*B.* 3, 478) die Aethyl- $O_2H.C_6H_4.C_3H_6(OC_2H_5)$. Vielleicht ist die zugehörige Säure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6(OH)$ it p-Oxypropylbenzoësäure.
ɣlbenzylglykolsäure $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch An- CH_2O_2 (resp. Blausäure) an Methylbenzylketon. $CH_3.CO.CH_2.C_6H_5 + CNH$ $CH_3.C(OH)(CN).CH_2.C_6H_5 + 2H_2O = C_{10}H_{12}O_3 + NH_3$ (MICHAEL, GABRIEL,). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100° die Natrium- ıdung des Benzylmethylketons mit einem Gemisch von 1 Thl. KCN, 1 Thl. H_2O und lkohol, filtrirt dann von den Salzen ab und kocht das Filtrat mit Salzsäure. — men (aus Benzol). Schmelzp.: 97—99°. Sehr leicht löslich in lauem Wasser ›l. Entwickelt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure Kohlenoxyd, indem Methylbenzylketon (?) entsteht.
nmethylatrolaktinsäure (Dibrommethylbenzylglykolsäure?) $C_{10}H_{10}$ $H_3.C_6H_4.C(CHBr_2)(OH).CO_2H$ (?). *Bildung.* Durch Vermischen, im Kältege-

misch, von Dibrombrenztraubensäure mit Toluol und Vitriolöl. $C_3H_2Br_2O_3$ + C
$C_{10}H_{10}Br_2O_3$ (BÖTTINGER, *B.* 14, 1597). — Derbe Prismen (aus trocknem Aether
Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 163°. Wird von warmem Wasser in CO_2 und
acetophenonbromid $CH_3.CO.C_6H_4(CH_3).Br_2$ zerlegt. Geht beim Behandeln mit N
amalgam in eine Säure $C_{10}H_{12}O_3$ (Methylbenzylglykolsäure?) über, die aus Wa
vierseitigen Tafeln und aus $CHCl_3$ in nadelförmigen Tafeln krystallisirt.

5. Säuren $C_{11}H_{14}O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. **Oxyphenylvaleriansäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH$
CO_2H (?). **Methyläthersäure** $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_8.CO_2H$. *Bildung.* Be
handeln von α- oder β-Butyrcumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$ mit Na
amalgam (PERKIN, *Soc.* 39, 438). — Dickes Oel. Destillirt gröfstentheils unzersetzt ü
Ba.$\bar{A}_2$. Kleine Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser.

Dibromoxyphenyldibromvalerianmethyläthersäure $C_{12}H_{12}Br_4O_3 = CH_3O.C_6$
$CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Entsteht beim Behandeln von α- oder
tyrcumarinmethyläthersäure mit Bromdämpfen (PERKIN). — Sehr kleine Prismen
Ligroïn). Schmilzt unter Zersetzung bei 159°. Schwer löslich in kochendem Li
fast gar nicht in kaltem.

2. **Thymotinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 : CH_3 = 1:2:$
Bildung. Beim Behandeln von Thymol $C_{10}H_{13}.OH$ mit Natrium und Kohle
(KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 205). — Kleine, seideglänzende Krystalle. Schmelzp.
Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig lösl
heifsem. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Phosphorchlorid PCl_5 (2
wirkt sehr lebhaft auf thymotinsaures Natrium ein. Behandelt man das auf 200° e
Produkt mit kochendem Wasser, so wird eine Thymotinphosphorsäure ausge
welche mit Eisenchlorid einen weifsen Niederschlag erzeugt. Dieses Eisensalz z
beim Behandeln mit Schwefelammonium in FeS, Phosphorsäure und Thymoti
Der von Thymotinphosphorsäure befreite Rückstand giebt an Natronlauge freie Thy
säure ab und hinterlässt Thymotid (NAQUET, *Bl.* 4, 92). — Thymotinsaures Ba
krystallisirt in Tafeln. — Das Ammoniaksalz giebt mit Bleizucker einen flockigen, am
Niederschlag.

Thymotid $C_{11}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von thymotinsaurem N
mit PCl_5; beim Erhitzen von Thymotinsäure mit P_2O_5 auf 180° (NAQUET). —
Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser und Kalilauge,
löslich in kaltem Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert;
beim Schmelzen mit Aetzkali in Thymotinsäure über.

3. **Carvakrotinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : C_3H_7 : CH_3 : OH = 1:2$
Bildung. Beim Behandeln von Carvakrol $OH.C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$ mit Natrium und K
säure (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1089). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schm
133—134°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit
chlorid eine blaue Färbung.

Durch Behandeln von Carvakrol (dargestellt aus Camphercymol) mit Natriu
Kohlensäure erhielten PATERNÒ und SPICA (*B.* 12, 384) eine Carvakrotinsäure,
149—150° schmolz und daneben eine kleine Menge einer unter 100° schmelzenden

B. Alkoholsäuren. 1. **p-Propylphenylglykolsäure** $C_3H_7.C_6H_4.CH(OH).C$
Bildung. Aus Cuminaldehyd $C_3H_7.C_6H_4.CHO$ mit Blausäure und Salzsäure (RA
8, 1148). — *Darstellung.* In, mit Aether verdünntes, Cuminol wird KCy eingetragen
Gemisch allmählich bei 0° mit der erforderlichen Menge rauchender Salzsäure versetzt u
ätherische Lösung verdunstet. Den Rückstand trägt man in rauchende Salzsäure ein, lässt
Tage in gelinder Wärme stehen, verdünnt dann mit Wasser und destillirt. Die mit W
dämpfen nicht flüchtige Propylphenylglykolsäure wird durch Lösen in Soda gereinigt (PL
B. 14, 1316). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 158°. Löslich in 530
Wasser bei 21° (P.); leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2$ +
Kleine, rhombische Tafeln. — Pb.$\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in W
— Ag.$\bar{A}$. Feine Nädelchen.

2. **α-Benzyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.*
Behandeln von Benzylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumams
in alkoholischer Lösung (EHRLICH, *A.* 187, 26). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schm
152—153°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$ (exsi
trocken). Warzen. — $(C_{11}H_{13}O_3)Zn(OH)$. Flockiger Niederschlag, löslich in Alkohol. — C_{11}
Cu(OH). Bläulichgrüner Niederschlag.

6. Alantsäure $C_{15}H_{22}O_3$. *Vorkommen.* Bei der Destillation der Alantwurzel

Helenium) mit Wasser geht ein Gemenge von flüssigem Alantol $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: und Alantsäureanhydrid über. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol wird rein erhalten. Durch Erwärmen mit verd. Kalilauge geht es in Alantsäure über, *B.* 9, 155). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 90—91°, dabei in drid übergehend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr in Alkohol. — Die Salze sind ziemlich unbeständig. Das Kaliumsalz nimmt an der CO_2 auf und scheidet Anhydrid aus. — Das Barymsalz bildet warzenförmige, in ziemlich lösliche Massen. — $Ag.C_{15}H_{21}O_3$. Kleine, silberglänzende Schüppchen.

Anhydrid $C_{15}H_{20}O_2$. Prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275°. Sublimirt leicht. Sehr wenig löslich asser, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w.

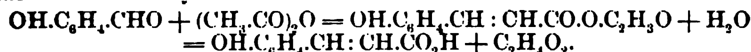
Chlorid $C_{15}H_{21}ClO_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung Alantsäure in absolutem Alkohol (KALLEN). — Große rhombische Tafeln. Schmilzt, Entwickelung von HCl, bei 140°. Verbindet sich mit Basen zu Salzen, die leicht metall abscheiden. Mit überschüssigem Aetzkali entsteht Dialantsäure $C_{30}H_{42}O_5$ (?).

Amid $C_{15}H_{21}O_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung des ydrids in Alkohol (K.). — Kleine Krystalle. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Schwer ich in Alkohol. Wird von Aetzkali in NH_3 und Alantsäure zerlegt. — $2C_{15}H_{23}NO_2.HCl$. ; sehr leicht löslich in Alkohol. — $(2C_{15}H_{23}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol.

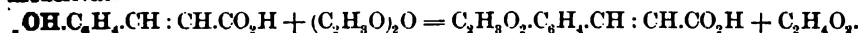
CXII. Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

Analog den Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ der Fettreihe zerfallen auch die Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ wei Reihen, in ungesättigte Oxysäuren und in Ketonsäuren.

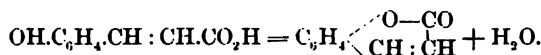
Die ungesättigten Oxysäuren enthalten doppelt gebundenen Kohlenstoff in der enkette. Die Hydroxylgruppe kann im aromatischen Kerne oder in der Seitenkette halten sein. Säuren der ersten Art — ungesättigte Phenolsäuren — entstehen m Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ mit einem Fettsäurenatriumsalz und dem ent-echenden Fettsäureanhydrid:


$$OH.C_6H_4.CHO + (CH_3.CO)_2O = OH.C_6H_4.CH:CH.CO.O.C_2H_3O + H_2O$$
$$= OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Wendet man überschüssiges Anhydrid an, so entsteht natürlich das entsprechende ederivat:


$$OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + (C_2H_3O)_2O = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Gehört der angewandte Aldehyd der Orthoreihe an (z. B. Salicylaldehyd), so wird t (oder neben) der ungesättigten Phenolsäure deren (inneres) Anhydrid gebildet (z. B. marin):


$$OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CO\\CH:CH\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Die ungesättigten Alkoholsäuren (mit Hydroxyl in der Seitenkette) entstehen m Behandeln der (ungesättigten) Aldehyde $C_nH_{2n-10}O$ mit Blausäure und Salzsäure:

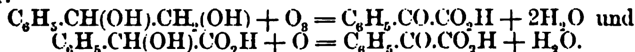
$$C_6H_5.CH:CH.CHO + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl.$$

Beide Arten von Oxysäuren sind fest, meist nicht unzersetzt flüchtig. Sie nehmen sehr ht direkt Wasserstoff (und wahrscheinlich auch Brom) auf und gehen in die Oxy-ren $C_nH_{2n-8}O_3$ über. Die Oxysäuren sind einbasisch — zweiatomig. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe kann durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. rgleichen Derivate sind namentlich bei den ungesättigten Phenolsäuren, die überhaupt beständiger als die Alkoholsäuren sind, in großer Anzahl bekannt.

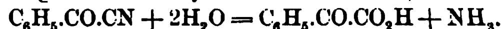
Beim Schmelzen mit Kali wird das Molekül der Oxysäuren an der Stelle der doppelten ohlenstoffbindung gesprengt:


$$OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + 2KOH = OH.C_6H_4.CO_2K + CH_3.CO_2K + H_2.$$

Die Ketonsäuren entstehen durch Oxydation der aromatischen Glykole oder der koholsäuren:


$$C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH) + O_3 = C_6H_5.CO.CO_2H + 2H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_5.CH(OH).CO_2H + O = C_6H_5.CO.CO_2H + H_2O.$$

Ferner durch Zerlegen der Säurecyanide mit Salzsäure, in der Kälte:


$$C_6H_5.CO.CN + 2H_2O = C_6H_5.CO.CO_2H + NH_3.$$

Hierbei bleibt die Reaktion aber zum Theil bei der Bildung von Säureamid stehen

$$C_6H_5.CO.CN + H_2O = C_6H_5.CO.CO.NH_2.$$

Zerlegt man das Säurenitril, in Gegenwart von Alkohol, so entsteht der entsprechende Ester:



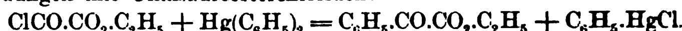
$$C_6H_5CO.CN + C_2H_6O + HCl + H_2O = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl.$$

Auch durch Einführen von aromatischen Alkoholradikalen $C_nH_{2n}O_2$ in Acetessigester oder dessen Homologe entstehen Ketonsäuren:



$$CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2.Cl = NaCl + CH_3.CO.CH(C_6H_5.CH_2).CO_2.C_2H_5.$$

Endlich erhält man auch Ketonsäureester durch Erhitzen von aromatischen Quecksilberverbindungen mit Oxalsäureesterchloriden:



$$ClCO.CO_2.C_2H_5 + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.HgCl.$$

Die Ketonsäuren sind durchaus einbasisch. Sie nehmen Wasserstoff auf und gehen in Alkoholsäuren über, aber sie verbinden sich nicht direkt mit Brom. Die Derivate des Acetessigesters mit aromtaischen Alkylen verhalten sich ganz ebenso wie die Alkylderivate des Acetessigesters und seiner Homologen in der Fettreihe.

1. Benzoylameisensäure (Phenylglyoxylsäure) $C_8H_6O_3 = C_6H_5.CO.CO_2H$. *Bildung.* Durch Stehenlassen von Benzoylcyanid mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) in der Kälte. $C_6H_5.CO.CN + 2H_2O + HCl = C_6H_5.CO.CO_2H + NH_4Cl$ (CLAISEN, *B.* 10, 430; HÜBNER, BUCHKA, *B.* 10, 479). Bei der Oxydation von Styrolenalkohol $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$ oder von Mandelsäure $C_8H_8O_3$ mit Salpetersäure (ZINCKE, HUNÄUS, *B.* 10, 1488). Bei der Oxydation von Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ mit alkalischer Chamäleonlösung (SPIEGEL, *B.* 14, 1689). Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von 35 Thln. Quecksilberphenyl mit 27 Thln. Oxalsäureäthylesterchlorid auf 150—160°. $Hg(C_6H_5)_2 + ClCO.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5HgCl$ (CLAISEN, MORLEY, *B.* 11, 1598). Der Isoamylester wird gebildet zu werden beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Oxalisoamylesterchlorid mit $AlCl_3$ (ROSER, *B.* 14, 940). — *Darstellung.* Aus Benzylcyanid und HCl: CLAISEN, *B.* 10, 845. — Krystallinisch. Schmelzp.: 65—66°. In Wasser ungemein löslich; wird der wässrigen Lösung durch Aether entzogen. Wird aus den Salzen ölig gefällt und erstarrt im Exsiccator. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation, größtentheils in Benzoësäure und CO, theilweise auch in Bittermandelöl und CO_2 (CLAISEN, *B.* 10, 1666). Wird von Natriumamalgam in Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ übergeführt; geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,67) und amorphem Phosphor auf 160° glatt in α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ über (CLAISEN, *B.* 10, 847). Zersetzt sich nicht bei anhaltendem Kochen mit Wasser. Wird bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl in CO und Benzoësäure zerlegt. Wird von kochender verdünnter Salpetersäure nur langsam zu Benzoësäure oxydirt. Auch bei der Destillation des Silbersalzes entsteht Benzoësäure. Das trockne Silbersalz wird von Brom in CO_2, AgBr und Benzoësäure gespalten (CLAISEN, *B.* 12, 631). Fügt man zu einer Lösung von Benzoylameisensäure in Benzol conc. Schwefelsäure, so nimmt das Gemisch bald eine tiefrothe, später intensiv blauviolette Farbe an. Auf Zusatz von Wasser geht der Farbstoff mit intensiv carmoisinrother Farbe in die Benzolschicht über (charakteristische Reaktion) (CLAISEN, *B.* 12, 1505).

Salze: CLAISEN, B. 12, 627. — $NH_4.C_8H_5O_3$. Breite Blätter. — Na.Ā (über Schwefelsäure getrocknet). Kleine Prismen. — K.Ā + H_2O. Dünne quadratische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — Ca.$Ā_2$ + H_2O. Flache Prismen. — Sr.$Ā_2$ + H_2O. — Ba.$Ā_2$. Flache Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem. Unlöslich in Alkohol. — Zn.$Ā_2$ + $2H_2O$. Kleine Prismen; in Wasser leicht löslich. — Pb.$Ā_2$. Krystallinischer Niederschlag. Hält $1H_2O$ (HÜBNER, BUCHKA). — Cu.$Ā_2$. Kleine grüne Tafeln, leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei 160—170°. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich reichlich in heißem Wasser und krystallisirt daraus in flachen Prismen.

Die Ester werden durch Sättigen der Lösung von Benzylameisensäure in Alkoholen mit Salzsäuregas erhalten. Sie verbinden sich mit Natriumdisulfit zu krystallisirten Verbindungen, die von Salzsäure leicht zerlegt werden. PCl_5 erzeugt Ester der Phenyldichloressigsäure. $C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + POCl_3$ (CLAISEN, *B.* 12, 629).

Methylester $C_9H_8O_3 = CH_3.C_8H_5O_3$. Siedep.: 246—248° (CLAISEN).

Aethylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5.C_8H_5O_3$. Siedep.: 256—257° (CL.). Spec. Gew. = 1,1210 bei 17,5°. Siedep.: 151—154° bei 30—40 mm (CLAISEN, MORLEY).

Normalpropylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_3H_7.C_8H_5O_3$. Siedep.: 174° bei 60 mm (CLAISEN).

Isobutylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_4H_9.C_8H_5O_3$. Siedep.: 170—174° bei 38 mm (CL.).

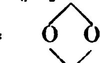
Isoamylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_5H_{11}.C_8H_5O_3$. Siedep.: 179—182° bei 40 mm (CL.).

Amid $C_8H_7NO_2 = C_6H_5.CO.CO.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoylameisensäure, beim Behandeln von Benzoylcyanid mit starker Salzsäure (CLAISEN, *B.* 10, 16..

α-Amid. *Darstellung.* Man löst Benzoylcyanid in kalter (bei 0° gesättigter) Salzsäure [...]d fällt die Lösung mit Wasser (CLAISEN, *B.* 12, 633). — Blättchen oder flache Prismen [...] Wasser). Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, [...]wer in Wasser. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und daraus durch Säuren [...]bar. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in NH_3 und Benzoylameisensäure. Destillirt [...]t unzersetzt.

β-Amidhydrat $C_8H_7NO_2 + H_2O$. *Bildung.* Das α-Amid wird aus der Lösung [...]kaltem, stark verdünntem Alkali durch CO_2 als Hydrat gefällt. — Krystallinischer [...]derschlag. Schmelzp.: 64—65°. Fast unlöslich in Aether und in kaltem Wasser, [...]t löslich in Alkohol. Verliert das Krystallwasser bei 50—60°. Geht beim Um[...]stallisiren aus kochendem Wasser oder aus kaltem absolutem Alkohol in das wasser[...]e α-Amid über.



γ-Amid $(C_8H_7O_2N)_2$ =  (?). *Bildung.* Beim Eintropfen der alkali-



[...]en Lösung des α-Amids in überschüssige, verdünnte Salzsäure. [Giefst man umge[...]rt Salzsäure in die alkalische Lösung bis zur Neutralisation, so wird nur das Hydrat [...]mid) gefällt (CLAISEN, *B.* 12, 635)]. — Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 134—135°. [...]st unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Ziemlich löslich in Alkohol und daraus [...]kleinen Prismen krystallisirend. Geht bei längerem Kochen mit Wasser oder bei [...]rsem Schmelzen in α-Amid über. Wird die Lösung des γ-Amids in Alkali mit CO_2 [...]sättigt, so fällt β-Amid aus. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in NH_3 [...]d Benzoylameisensäure.

Nitrobenzoylameisensäuren $C_8H_5NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.CO_2H$. 1. **o-Säure.** [...]*ldung.* Das **Amid** dieser Säure ensteht bei längerem Stehen von o-Nitrobenzoylcyanid [...]$H_4(NO_2)$.CO.CN mit rauchender Salzsäure in der Kälte (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 12, [...]3). Die Lösung des Amids in verdünnter Kalilauge wird auf dem Wasserbade erwärmt, [...]s die Entwickelung von NH_3 aufhört, dann mit HCl angesäuert und die freie Nitro[...]nzoylameisensäure mit Aether ausgezogen. — Lange, haarfeine Nadeln. Bleibt oft lange [...]ssig. Schmelzp.: 46—47°. Die wasserfreie Säure schmilzt unter Zersetzung bei 122—123°. [...]st sich in jedem Verhältniss in warmem Wasser (CLAISEN, *B.* 12, 1945). Geht beim [...]handeln mit Eisenvitriol und Natronlauge in Isatin $C_6H_4\langle{NH \atop CO}\rangle CO$ über. Verhält [...]h gegen Benzol und Schwefelsäure wie Benzoylameisensäure.

Amid $C_8H_6N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CO.CO.NH_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 189°. Wenig [...]lich in Aether, Alkohol und kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem Wasser.

Nitril $C_8H_4(NO_2)$.CO.CN — s. S. 1115.

2. **m-Säure.** *Bildung.* Durch Erwärmen des Amids mit verdünnter Kalilauge (CLAISEN, [...]OMPSON, *B.* 12, 1945). — Kleine, kurze Prismen. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich [...] Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Benzol und Schwefelsäure dieselbe Farben[...]aktion wie Benzoylameisensäure. Die Säure und ihre Salze schmecken stark bitter. — [...]$(C_8H_4NO_5)_2 + H_2O$. Warzig gruppirte Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. [...]iger Niederschlag. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Warzen.

Aethylester $C_{10}H_9NO_5 = C_8H_4NO_5.C_2H_5$. Dickes Oel. Erstarrt langsam im Ex[...]ccator (CL., TH.).

Amid $C_8H_6N_2O_4 = C_8H_4NO_4.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben viel m-Nitrobenzoë[...]äure, beim Eintragen eines Gemisches aus gleichen Theilen Benzoylameisensäureamid [...]d KNO_3 in 10 Thln. auf —10° abgekühltes Vitriolöl (THOMPSON, *B.* 14, 1187). — [...]*arstellung.* Durch Stehenlassen von m-Nitrobenzoylcyanid (s. m-Nitrobenzoësäure) mit höchst [...]e. Schwefelsäure (C., Th.). — Flache Prismen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: [...]51—152°. Kaum löslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in Aether, leichter in Alkohol, [...]HCl_3, Benzol und siedendem Wasser. Löst sich in verd. Kalilauge und wird daraus [...]urch CO_2 gefällt.

Nitril $C_8H_4N_2O_3 = C_6H_4(NO_2)$.CO.CN — s. S. 1115.

o-Amidobenzoylameisensäure (o-Amidophenylglyoxylsäure, Isatinsäure) [...]$H_7NO_3 = NH_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzoylameisen[...]ure mit Natronlauge und Eisenvitriol (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 12, 353). Beim Be[...]ndeln ihres Anhydrids (Isatin) mit festen Alkalien (ERDMANN, *J. pr.* 24, 13; LAURENT, [...]*pr.* 24, 435). — Die freie Isatinsäure, durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S und [...]rdunsten der Lösung im Vacuum bereitet, bildet ein weifses, flockiges, kaum krystal[...]isches Pulver, das sich in kaltem Wasser völlig löst. Sehr unbeständig; die wässrige

Lösung scheidet beim Erwärmen sofort Isatin ab (E.). — Das Kaliumsalz, durch l von Isatin und Kalilauge dargestellt, bildet hellgelbe Krystalle. — $Ba(C_8H_6NO_3)_2$ bei wird durch Abdampfen von Isatin mit Barytwasser in schwer löslichen Blättchen erhalte in heifsem Wasser nicht löslicher sind als in kaltem (L.). — Ag.Ā. Gelbe Prismen.

Acetylisatinsäure $C_{10}H_9NO_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Auflösen von Acetylisatin in verdünnter, kalter Natronlauge und Fällen der Lösu verdünnter Schwefelsäure (SUIDA, *B.* 11, 586). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol. Spaltet Kochen mit Salzsäure Isatin ab. Wird von Natriumamalgam zu Acetylhydrindi reducirt. Alkalien wirken zersetzend ein. — Das Blei- und Silbersalz sind Niederschläge.

Chlorisatinsäure $C_8H_6ClNO_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Chlorisati Kalilauge. — Höchst unbeständig; zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, schon i Kälte in Chlorisatin und Wasser (ERDMANN, *J. pr.* 19, 339; 24, 5). — $K.C_8H_5($ Blassgelbe Schuppen oder flache, vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in W schwerer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt mit $1H_2O$ in blassgelben Nadeln und mit in tiefgoldgelben Blättern. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. In der Lösung des Kalisalzes bewirkt Blei einen gelatinösen, gelben Niederschlag, der nach einigen Minuten krystallinisch und sch roth wird. — Ag.Ā. Blassgelber Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in Na

Dichlorisatinsäure $C_8H_5Cl_2NO_3$. *Bildung.* Durch Auflösen von Dichloris heifser Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* 19, 348; 24, 9). — Gelbes Pulver, ziemlich lös Wasser. Zersetzt sich langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen mit Wasser i in Dichlorisatin und Wasser. — $K.C_8H_4Cl_2NO_3 + H_2O$. Blassgelbe, metallglänzende und Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 +$ Goldglänzende Nadeln oder schmale Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2$. Wird zunächst als braunrother schlag erhalten, der sich bald in ein carmoisinrothes Krystallpulver umwandelt. — Ag.Ā. gelbliche Nadeln (aus heifsem Wasser).

Bromisatinsäure $C_8H_6BrNO_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Bromisat Kalilauge (GERICKE, *Z.* 1865, 591). — Die freie Säure zerfällt sofort in Bromisat Wasser. — $Na.C_8H_5BrNO_3$. Kleine, gelbliche Nadeln. — K.Ā. Hellgelbe Warzen (aus A — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hellgelbe Prismen; krystallisirt auch mit $1H_2O$ (oder $2H_2O$?) in gelben Tafeln und Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Bräunlicher Niederschlag, der sich i Krystallkörner umwandelt. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, der sich bald in ei lachrothes Krystallpulver umwandelt. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Brauner Niederschlag, der ba roth und körnig wird. — Ag.Ā. Kleine, hellgelbe, gekrümmte Nadeln (aus heifsem Wa

Dibromisatinsäure $C_8H_5Br_2NO_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Dibro mit Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* 19, 360). — Gelbes, in Wasser lösliches Krystal zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Dibromisatin und Wasser. — $K.C_8H$ $+ H_2O$. Strohgelbe Nadeln.

Sulfoisatinsäure $C_8H_7NSO_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H).CO.CO_2H$. *Bildung.* Be wärmen von Isatinsulfonsäure $C_8H_5NSO_5$ mit überschüssigem Alkali (G. u. A. SCH *A.* 120, 12). — Die Salze sind hell citronengelb gefärbt. Sie werden nicht durch säure zerlegt, Mineralsäuren bewirken aber sofortige Umwandlung in Isatinsulfons $K_2.C_8H_5NSO_6 + H_2O$. Wachsgelbe Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$ seideglänzende, citronengelbe Nadeln; leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in — $Pb.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine, dunkelgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} +$ Kleine, blassgelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Anhydrid der o-Amidobenzoylameisensäure (Isatin) $C_8H_5NO_2$ oder $(C_8$ $= C_6H_4\left\langle{NH—CO—CO \atop CO—CO \cdot NH}\right\rangle C_6H_4$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Indig Salpetersäure oder Chromsäure (ERDMANN, *J. pr.* 24, 11; LAURENT, *J. pr.* Durch Behandeln von Amidooxindol mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder chlorid (BAEYER, *B.* 11, 1228). $C_6H_4\left\langle{CH(NH_2) \atop NH}\right\rangle CO + O = C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle CO$ - Beim Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Alkalien (BAEYER, *B.* 13 $C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H = C_8H_5NO_2 + CO_2$. Die Lösung der mit Nitrophenylpro isomeren Isatogensäure in H_2SO_4 hält, nach dem Zusatz von Wasser, sehr bal (BAEYER, *B.* 14, 1742). Bei der Oxydation von Carbostyryl C_9H_7NO mit al Chamäleonlösung (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1921). — *Darstellung.* 5 geriebener Indigo werden in einer geräumigen Schale mit $1\frac{1}{2}$ l Wasser zum Kochen er Feuer entfernt und in kurzen Zwischenräumen 320 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3 der Indigo 45% Indigblau enthielt, 350 g Säure bei einem Indigblaugehalte von 50%.) Man filtrirt heifs und benutzt die Mutterlauge vom ausgeschiedenen Isatin zum Ausk

ckstandes (KNOP, *J.* 1865, 580). Zur Reinigung löst man das Isatin in Kalilauge, fügt Salzre hinzu, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht, filtrirt dann und fällt durch hr Salzsäure und Erwärmen alles Isatin aus (HOFMANN, *A.*, 53, 11). — 50 g sehr fein gebener Indigo (mit 60—70% Indigblau) wird mit Wasser zum dünnen Brei angerieben, zum chen erhitzt und allmählich mit einer wässrigen Lösung von 30 g CrO_3 versetzt. Man kocht stat, bis sich grofse Blasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, filtrirt heifs und kocht Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Das in den Mutterlaugen enthaltene Isatin kann rch Schütteln mit Alkohol ausgezogen werden (SOMMARUGA, *A.* 190, 369). Ausbeute: 16—18—a Indigo. — Man kocht o-Nitrophenylpropiolsäure mit Alkalien oder Erden (BAEYER). % lbrothe, monokline Prismen (BODEWIG, *J.* 1879, 477). Wenig löslich in kaltem Wasser, el leichter in heifsem, sehr leicht in siedendem Alkohol, wenig in Aether. Die alkohoche Lösung ertheilt der Haut einen unangenehmen, haftenden Geruch. — Wird von nc. Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Mit schwächerer Säure entsteht Nitrosalicylure (HOFMANN, *A.* 53, 11). Letztere Säure entsteht auch wenn salpetrige Säure auf, Wasser vertheiltes, Isatin einwirkt (HOFMANN, *A.* 115, 280), während mit salpetriger iure, in Gegenwart von Alkohol, Benzoësäure gebildet wird (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 4). eim Schmelzen von Isatin mit Kali tritt Anilin auf (HOFMANN). Chlor und Brom rken substituirend; die erhaltenen Substitutionsprodukte zeigen die vollkommenste Anagie, im Verhalten, mit dem Isatin. Reduktionsmittel wirken lebhaft auf Isatin ein; in lter essigsaurer Lösung wird es von Zinkstaub zu Hydroisatin $C_8H_7NO_2$ (?) reducirt, s aber sehr unbeständig ist, denn beim Stehen der entfärbten Lösung an der Luft, hneller beim Kochen, tritt wieder Färbung und Bildung von Isatin ein. Beim Kochen ner wässrigen Lösung von Isatin mit Zinkstaub und etwas Salzsäure wird Dioxindol $C_8H_7NO_2$ gebildet. Wendet man bei dieser Reaktion weniger Wasser an, als zum Lösen les Isatins erforderlich ist, so entsteht Isatyd $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (BAEYER, *B.* 12, 1309). Natriumamalgam reducirt zu Dioxindol, in saurer Lösung zu Isatin; Schwefelammonium ler Zink und Schwefelsäure reduciren zu Isatyd. Mit H_2S entsteht Dithioisatyd. Jodasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,4) bildet bei 100° zunächst auch Isatyd; erhitzt man uf 140°, so entstehen Isaton, Isatochlorin und Isatopurpurin (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1865, 29). Schweflige Säure ist ohne Wirkung auf Isatin; mit Alkalidisulfiten verbindet sich satin nach Art der Aldehyde. PCl_5 erzeugt Isatinchlorid C_8H_4ClNO. Wird die ösung von Isatin in viel Vitriolöl mit Benzol geschüttelt, so färbt sich dieselbe blau, urch Bildung von Indophenin (empfindliche Reaktion auf Benzol und Isatin). Der Wasserstoff in der Imidgruppe des Isatins kann durch Metalle und Säureradikale vertreten werden. Die salzartigen Verbindungen, besonders jene der Alkalien und Erden, ind sehr unbeständig und gehen, beim Erwärmen mit Wasser, sofort in isatinsaure alze über.

Salze: LAURENT, *J. pr.* 35, 108. — Isatin löst sich in concentrirter, kalter Kalilauge it intensiv violettrother Farbe, unter Bildung von Isatinkalium. Durch Zusatz von Wasser oder rwärmen wird die Lösung gelb (Bildung von Isatinsäure). — $(C_8H_4NO_2)_2.Cu(N_2H_6)$. Wird als auner Niederschlag erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Isatinlösung mit Kupferacetat LAURENT). — $Ag.C_8H_4NO_2$. *Darstellung.* Durch Fällen von Isatin oder Isatinalkalidisulfit it $AgNO_3$ und NH_3 (LAURENT). — Rother Niederschlag. In Gegenwart von überschüssigem mmoniak entsteht $C_8H_4NO_2.NH_3(Ag)$ (L.).

Acetylisatin $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_4(CO)_2.N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Kochen von Thl. Isatin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (SUIDA, *B.* 11, 585). — Gelbe, prismatische adeln (aus Benzol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkool. Wird beim Kochen mit Wasser, und noch leichter mit Salzsäure, in Isatin und ssigsäure gespalten. Löslich in kalter Natronlauge unter Bildung von Acetylisatinsäure; eim Erwärmen entsteht Isatinsäure.

Benzoylisatin $C_{15}H_9NO_3 = C_8H_4(C_7H_5O)NO_2$. *Bildung.* Aus Isatin und Benzoylhlorid (SCHWARTZ, *J.* 1863, 558). — Dunkelbraun.

Isatinschweflige Säure $C_8H_5NO_2.SO_3H_2$. Nicht im freien Zustande bekannt. Die alze bilden sich beim Kochen von Isatin mit Alkalidisulfiten oder beim Abdampfen einer it SO_2 gesättigten Lösung von isatinsaurem Kalium. Die Salze werden von Salzsäure, der Kälte, langsam zersetzt, in der Wärme tritt sofort Spaltung in SO_2 und Isatin n (LAURENT, *J. pr.* 25, 2; 28, 337). — $C_8H_5NO_2.NH_4HSO_3$. Blassgelbe, rhomboidale Tafeln; enig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem. — $C_8H_5NO_2.KHSO_3 + 2H_2O$. Grofse, lassgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und in siedendem Alkohol, wenig in kaltem lkohol. Reagirt neutral. Giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag von Isatin und Bleisulfit.

Die Verbindungen des Isatins mit den Disulfiten einsäuriger Alkoholbasen (Verbindung it Isoamylamindisulfit $C_8H_5NO_2.C_5H_{11}(NH_2).H_2SO_3$, mit Anilindisulfit $C_8H_5NO_2.C_6H_5(NH_2).H_2SO_3$) krystallisiren und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Säuren und

Alkalien bewirken sofortige Spaltung. Beim Erhitzen entweicht SO_2 und man erhält di wirkungsprodukte der Basen auf Isatin (SCHIFF, *A.* 144, 49).

Verbindung von Isatin mit Glycindisulfit: SCHIFF, *A.* 210, 126.

Isatamidobenzoësäure $C_{15}H_{10}N_2O_3 = NH\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle C:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bild* Durch Kochen von Isatin mit m-Amidobenzoësäure und starkem Alkohol (SCHIFF, *A.* 210, $C_8H_5NO_2 + C_7H_7NO_2 = C_{15}H_{10}N_2O_3 + H_2O$. — Harte, gelbe Krystalle. Kaum lösli Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung und Bil von Phenylimesatin bei 251—253°.

Isatinchlorid $C_8H_4ClNO = C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle CCl$. *Darstellung.* Man erwärmt 5 g I mit 6—7 g PCl_5 und 8—10 g Benzol. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und Ligroïn gewaschen (BAEYER, *B.* 12, 456). — Braune Nädelchen. Schmilzt unter Zerset bei etwa 180°. Leicht löslich in Aether mit blauer Farbe, ebenso in Alkohol, Eis und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol und Ligroïn. Zersetzt sich beim St an feuchter Luft. Wird von Kali in Isatin übergeführt (BAEYER, *B.* 11, 1296). Wa sich beim Behandeln mit HJ oder mit Zinkstaub und Essigsäure in Indigblau um.

Chlorisatin $C_8H_4ClNO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf in Wa vertheilten Indigo oder Isatin (ERDMANN, *J. pr.* 19, 337; 24, 5; LAURENT, *A.* 48, — *Darstellung.* Man leitet im Sonnenlichte durch, in siedendem Wasser suspendirtes I Chlor (HOFMANN, *A.* 53, 12). — Orangegelbe, vierseitige Prismen; isomorph mit Is Löslich in 1000 Thln. Wasser bei 0°, in mehr als 200 Thln. kochenden Wassers, in 220 T Weingeist (spec. Gew. = 0,83) bei 14° (E.). Ertheilt der Haut einen unangenehmen ruch. Giebt mit Schwefelammonium Chlorisatyd. Beim Einleiten von H_2S in eine C isatinlösung werden Schwefel und ein farbloser Körper (Dichlorperthioisatyd $C_{16}H_{10}Cl_2N$ gefällt (E.). Liefert bei der Destillation mit Kali Chloranilin (HOFMANN).

Chlorisatin löst sich in Kalilauge mit tiefrother Farbe, unter Bildung von Chlorisatinkal Beim Erwärmen wird die Lösung gelb (Bildung von Chlorisatinsäure). — Mit $AgNO_3$ und NH_3 erhält man ein carminrothes Pulver $Ag.C_8H_3ClNO_2$; bei überschüssigem Ammoniak $C_8H_3ClNO_2.NH_3.Ag$ gebildet (L.). — $C_8H_4ClNO_2.KHSO_3$. Strohgelbe, faserige Lamellen (

Dichlorisatin $C_8H_3Cl_2NO_2$. *Darstellung.* Wie bei Chlorisatin (LAURENT; ERDM *J. pr.* 19, 346; vgl. 22, 270; 24, 7). — Kleine, morgenrothe, glänzende Nadeln und chen. In Alkohol viel leichter löslich als Monochlorisatin (löslich bei 14° in 30 Weingeist vom spec. Gew. = 0,83) (E.). Löst sich in kalter Kalilauge mit tiefr Farbe, die beim Erhitzen blassgelb wird. Liefert bei der Destillation mit Kali Di anilin (HOFMANN). — $C_8H_3Cl_2NO_2.KHSO_3$. Lichtgelbe, kleine Nadeln; wenig löslich in dem Wasser (L.).

Bromisatin $C_8H_4BrNO_2$. *Darstellung.* Aus Isatin und Bromwasser (ERDMANN, 19, 358; HOFMANN, *A.* 53, 40). — Glänzende Prismen. Gleicht ganz dem Chlori Wird von Kalilauge, in der Kälte, in Bromisatinsäure übergeführt. Bei der Destill mit Kali entsteht Bromanilin.

Bromisatinchlorid $C_8H_3ClBrNO$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Brom mit PCl_5 und Benzol (BAEYER, *B.* 12, 1315). — Rothbraune, glänzende Nädelchen. I löslich, mit rothbrauner Farbe, in heißem Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform, sehr s in Ligroïn. Geht beim Behandeln mit HJ in Bromindigo über.

Dibromisatin $C_8H_3Br_2NO_2$. Orangefarbene Prismen (aus Alkohol); isomorph mit I Löst sich in Kalilauge mit rother Farbe; geht beim Erwärmen mit Kalilauge in Di isatinsäure über (ERDMANN; LAURENT). Liefert bei der Destillation mit Kali Di anilin (HOFMANN). — $C_8H_3Br_2NO_2.KHSO_3$. Gelb; sehr wenig löslich in Wasser (L.).

Nitroisatin $C_8H_4(NO_2)NO_2$. *Darstellung.* Man trägt (1 Mol.) Salpeter in di Kältegemisch befindliche, Lösung von 1 Thl. Isatin in 10 Thln. Vitriolöl ein und fällt die Lö nach einigen Stunden, mit Eis (BAEYER, *B.* 12, 1312). — Kleine, rosettenartig gru Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226—230°. Schwer löslich in Wasser, leicht in hol. Löst sich in Kali mit rothgelber Farbe, die beim Erwärmen nicht heller wird.

Isatinsulfonsäure $C_8H_4NO_2(SO_3H) + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation Indigblausulfonsäure (G. u. A. SCHLIEPER, *A.* 120, 1). — *Darstellung.* Man trägt i kochende Lösung von 18 Thln. Indigcarmin in 18 Thln. Wasser und 1—2 Thln. H_2SO mählich so lange (1 Thl.) $K_2Cr_2O_7$ ein, als noch Entfärbung erfolgt. Man filtrirt heiß und zum Filtrat KNO_3; es fällt isatinsulfonsaures Kalium aus, das man in heißem Wasser lös so lange mit Barytwasser versetzt, bis die Lösung farblos wird. Der überschüssige Baryt durch CO_2 entfernt und durch genaues Ausfällen mit H_2SO_4 isatinsulfonsaures Kalium erh Giebt man aber zur Lösung (1 Mol.) HCl und erwärmt, so scheidet sich isatinsulfon Baryum ab. — Gelbe, seideglänzende, krystallinische Masse. In Alkohol schwerer l als in Wasser, unlöslich in Aether. Kräftige Säure. Sehr beständig; wird von ko

Salpetersäure nicht angegriffen; Königswasser (oder HCl und $KClO_3$) erzeugt langsam Chloranil. HJ wirkt nicht ein. Mit H_2S entsteht Hydrindindisulfonsäure. Geht beim Erwärmen mit Alkalien oder Erden in Sulfoisatinsäure (S. 1478) über. — $NH_4.C_8H_4NSO_5 + H_2O$. Glänzende, hochgelbe Nadeln. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Hochrothe Tafeln; wird aus der wässrigen Lösung durch NaCl gefällt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine, goldgelbe Nadeln. Löslich in 20 Thln. kaltem Wasser, leichter in heißem, unlöslich in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch Kaliumsalze fast völlig ausgefällt. Zersetzt sich erst oberhalb 180°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, hellgelbe Nadeln; ziemlich schwer löslich Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Scharlachrothes Pulver, aus kleinen Blättchen und Schuppen bestehend. Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser. Charakteristisches Salz. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Honiggelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Ammoniakderivate des Isatins. Leitet man Ammoniakgas durch eine kochende Lösung von Isatin in absolutem Weingeist, so bildet sich Imesatin (LAURENT, *J. pr.* 25, 457). Die Darstellung dieses Körpers gelang SOMMARUGA und REICHARDT (*B.* 10, 432) nicht. Wendet man wässrigen Alkohol an, so entstehen Isatimid, Imasatin, Isatilim und Amisatin (LAURENT, *J. pr.* 35, 121). Aus Isatin und wässrigem Ammoniak wird Isamsäure gebildet (LAURENT, *J. pr.* 25, 462). Beim Erhitzen von Isatin mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, erhält man Diimidoisatin, Oxydiimidodiamidoisatin und Desoxyimidoisatin (SOMMARUGA, *A.* 190, 371).

1. **Imesatin** $C_8H_6N_2O$. *Bildung.* Man leitet durch, in Aether suspendirtes, Isatin Ammoniakgas (LAURENT, *J. pr.* 25, 457). $C_8H_5NO_2 + NH_3 = C_8H_6N_2O + H_2O$. — Dunkelgelbe, gerade Prismen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Isatin.

Chlorimesatin $C_8H_5ClN_2O$. *Darstellung.* Man leitet Ammoniakgas durch eine siedende Lösung von Chlorisatin in absolutem Alkohol (LAURENT). — Gelbe, sechsseitige, prismatische Tafeln. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether; löslich in Kali mit rother Farbe.

Bromimesatin $C_8H_5BrN_2O$. Gelblichbraune, mikroskopische Krystalle (GERICKE, *Z.* 1865, 593).

Isoamylimesatin $C_{13}H_{16}N_2O = C_8H_5(C_5H_{11})N_2O$. *Bildung.* Aus Isoamylamin und Isatin (SCHIFF, *A.* 144, 53). — Gelbes Krystallpulver (aus Aether). Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt sehr leicht in Isoamylamin und Isatin.

Phenylimesatin $C_{14}H_{10}N_2O = C_8H_5(C_6H_5)N_2O$. *Bildung.* Aus Isatin und Anilin (ENGELHARDT, *J.* 1855, 541); beim Erhitzen von Isatinanilindisulfit (SCHIFF).

Durch Behandeln von Isatin mit Chlor- und Bromanilin (Nitranilin verbindet sich nicht mit Isatin) stellte ENGELHARDT **Chlorphenylimesatin** $C_{14}H_9ClN_2O$ und **Bromphenylimesatin** $C_{14}H_9BrN_2O$ dar. Dieselben bildeten — wie auch das Phenylimesatin — gelbe oder rothgelbe Nadeln, die sich leicht in heißem Weingeist lösten.

Aethylphenylimesatin $C_{24}H_{25}N_3O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Isatin mit Aethylanilin und Alkohol (SCHIFF). $C_8H_5NO_2 + 2C_6H_5.NH(C_2H_5) = C_{24}H_{25}N_3O + H_2O$. — Gelbes Pulver oder Blättchen. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird von Säuren, Alkalien oder heißem Wasser in Isatin und Aethylanilin gespalten.

2. **Imasatin** $C_{16}H_{11}N_3O_3$. *Bildung.* Man erwärmt Isatin gelinde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Weingeist und leitet Ammoniakgas hindurch, bis Alles gelöst ist (LAURENT, *J. pr.* 25, 459; 35, 114; vrgl. SOMMARUGA, REICHARDT, *B.* 10, 433). $2C_8H_5NO_2 + NH_3 = C_{16}H_{11}N_3O_3 + H_2O$. — Gelbe, mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in Kalilauge und wird aus der Lösung durch Säuren oder Salmiak gefällt. Wird von kochender Salzsäure nicht angegriffen.

Dichlorimasatin $C_{16}H_9Cl_2N_3O_3$. *Bildung.* Aus Chlorisatin, Alkohol und NH_3 (LAURENT). — Hellrothes Pulver.

Dibromimasatin $C_{16}H_9Br_2N_3O_3$. *Darstellung.* Aus Bromisatin und alkoholischem Ammoniak (GERICKE, *Z.* 1865, 593). — Bräunlichgelbe, krystallinische Masse. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol; löst sich etwas in siedendem Wasser unter Entwickelung von NH_3.

Tetrabromimasatin $C_{16}H_7Br_4N_3O_3$. *Bildung.* Aus Dibromisatin, Alkohol und NH_3 (LAURENT). — Rothgelbe, mikroskopische Nadeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether, löslich in Kalilauge.

3. **Isatimid** $C_{24}H_{17}N_5O_4$. *Bildung.* Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Imasatin erhalten und scheidet sich beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge ab. Durch Auflösen in kochendem, ammoniakhaltigem Weingeist wird es von beigemengtem Imasatin befreit (LAURENT, *J. pr.* 35, 122). $3C_8H_5NO_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{17}N_5O_4 + 2H_2O$.

— Gelbe, rhombische Tafeln. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Kali unter Amm entwickelung.

4. **Isatilim** $C_{24}H_{16}N_4O_5$. *Bildung.* Scheidet sich beim Eindampfen, aus dem al lischen Filtrat von der Darstellung des Isatimids, ab (LAURENT). — Gelbe, am Flocken. Löslich in Kali.

5. **Amisatin** $C_{48}H_{39}N_{11}O_9$. *Bildung.* Wird aus der Mutterlauge von der Darst des Isatilims durch Wasser gefällt (LAURENT). — Mikroskopische Nadeln, unlösli Alkohol, löslich in alkoholischem Kali.

6. **Isamsäure** $C_{16}H_{13}N_3O_4$. *Bildung.* Beim Abdampfen von isatinsaurem Amm (LAURENT, *J. pr.* 25, 462; 35, 115). $2C_8H_7NO_3 + NH_3 = C_{16}H_{13}N_3O_4 + 2H_2O$. — *stellung.* Man verdampft die Lösung von isatinsaurem Ammoniak (erhalten durch Verm von isatinsaurem Kalium mit Ammoniumsulfat) zum Syrup, kocht denselben mit Alkoh und fällt die alkoholische Lösung mit HCl. — Rhomboïdale Lamellen von der Farl sublimirten Quecksilberjodids oder rubinrothe, dicke hexagonale Prismen (aus Al Wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol. Scheidet sich aus verdi Salzsäure in violetten Krystallen ab, die mit Wasser in Berührung roth werden. Z beim Kochen mit verdünnten Säuren in NH_3 und Isatin. Das Ammoniaksalz geht Erhitzen in Isamid über. — $Ba(C_{16}H_{12}N_3O_4)_2$. Goldgelbe Schuppen. — Ag.Ā. Nieder

Dichlorisamsäure $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$. *Bildung.* Durch Verdampfen von chlor saurem Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 35, 118). — Rothe, mikroskopische Säule Alkohol und Aether leichter löslich als Isamsäure. Löst sich in Säuren mit vi Farbe.

Tetrachlorisamsäure $C_{16}H_9Cl_4N_3O_4$. *Bildung.* Durch Kochen von Dichlor mit Alkohol (LAURENT). — $Ag.C_{16}H_8Cl_4N_3O_4$. Gelbe Flocken.

Dibromisamsäure $C_{16}H_{11}Br_2N_3O_4$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Dibro in Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (GERICKE, *Z.* 1865, 594). — Rothes fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in verd Säuren mit violetter Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Bildu Bromisatinsäure. — $K.C_{16}H_{10}Br_2N_3O_4$. Kleine, hellgelbe, in Wasser und Alkohol schwer Krystalle.

7. **Isamid** (Amasatin) $C_{16}H_{14}N_4O_3$. *Bildung.* Bildet sich, neben Isamsäure, Einwirkung von NH_3 auf Isatin (LAURENT, *J. pr.* 25, 460) und wird am besten stellt durch Verdampfen der Lösung von isamsaurem Ammoniak (LAURENT, *J.* 117). $C_{16}H_{13}N_3O_4.NH_3 = C_{16}H_{14}N_4O_3 + H_2O$. — Gelbes Pulver. Unlöslich in Aether und verdünntem Ammoniak, sehr wenig löslich in Weingeist. Zersetzt sic Schmelzen. Löst sich sehr leicht, mit violetter Farbe, in Salzsäure, dabei in säure übergehend. Wird von Kalilauge, schon in der Kälte, in NH_3 und Isa gespalten.

Dichlorisamid $C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_3$. *Bildung.* Wird durch Abdampfen einer wä Lösung von chlorisamsaurem Ammoniak als gelbes Pulver erhalten (LAURENT. *J. pr.* 3

Tetrachlorisamid $C_{16}H_{10}Cl_4N_4O_3$. *Bildung.* Durch Abdampfen von dichlo saurem Ammoniak (L.).

Dibromisamid $C_{16}H_{12}Br_2N_4O_3$ (?). *Darstellung.* Durch Abdampfen von bro saurem Ammoniak bis zur Teigconsistenz (GERICKE). — Orangegelb; fast unlöslich in und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

8. **Diimidoisatin** (Isatindiamid) $C_{16}H_{12}N_4O_2 = \begin{matrix} NH.C_6H_4.CO.C(NH) \\ NH.C_6H_4.CO.C(NH) \end{matrix}$ (?) (Ison Imesatin). *Bildung.* Aus Isatin und alkoholischem Ammoniak bei 100°. $2C_8H_5$ $2NH_3 = C_{16}H_{12}N_4O_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Die Lösung von je 10—12 g I Alkohol (von 96—98 %) wird mit trocknem Ammoniakgas gesättigt und dann, in zugeschm Röhren, 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man erhitzt den Röhreninhalt zum Kochen und hat nun im Filtrate Desoxyimidoisatin, auf dem Filter Diimidoisatin und imidodiamidoisatin. Man wäscht das Gemenge mit kaltem, ammoniakhaltigen Alko trennt beide Körper durch Wasser oder Alkohol, in welchem sich Diimidoisatin viel löst. Man löst dasselbe in sehr verdünnter Schwefelsäure, beseitigt die ersten Anschü Sulfates und zerlegt die späteren durch NH_3 (SOMMARUGA, *A.* 190, 371; vrgl. *A.* 194, 12, 980). — Hellgelbe, verfilzte Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300 unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Zerfäl Erwärmen mit Kalilauge in NH_3 und Monamidoisatin. Wird von Natriumamalg Dihydromonamidoisatin reducirt. Das Gemenge von Zinn und Salzsäure wirkt n wenig ein. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die sehr beständig sind. Das bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert (S., *M.* 1, 578). Mit sal

: entsteht nur etwas Monamidoisatin. — $C_{16}H_{12}N_4O_2.HCl$. Eigelbes Krystallpulver; fast lich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. — $C_{16}H_{12}N_4O_2.HNO_3$. Eigelbe Nadeln. $_{16}H_{12}N_4O_2.H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln, in Wasser leichter löslich als das salzsaure Salz L. 194, 87). — $C_{16}H_{12}N_4O_2.H_2CrO_4$. Orangerothes Krystallpulver (S., *A.* 194, 88).

Monamidoisatin $C_{16}H_{11}N_3O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diimidoisatin mit innter Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (SOMMARUGA, *M.* 1, 579). $_{12}N_4O_2 + H_2O = C_{16}H_{11}N_3O_3 + NH_3$. — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). ielzp.: 250—252°. Kaum löslich in Wasser, leicht in starkem Alkohol und Alkalien. l von Natriumamalgam in Dihydromonamidoisatin übergeführt. Verbindet sich mit n. — $NH_4.C_{16}H_{10}N_3O_3$. Silberglänzende Schüppchen. — K.Ā + $1^1/_2H_2O$. Silberglänzende ln oder Blättchen.

Dihydromonamidoisatin $C_{16}H_{13}N_3O_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Diimido- ı oder Monamidoisatin mit Natriumamalgam (SOMMARUGA, *A.* 194, 88). — Feine eln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser und Aether. Schmelzp.: 213°. Wird ı Kochen mit HgO oder mit Eisenchloridlösung zu Monamidoisatin oxydirt (S., *M.*, 32). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) im Rohr 100°. — $Na.C_{16}H_{12}N_3O_3$. Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. L.Ā. Breite, silberglänzende Nadeln.

Oxydiimidodiamidoisatin $C_{16}H_{14}N_6O_3$. *Bildung.* Aus Isatin und alkoholischem noniak bei 100°. $8C_8H_5NO_2 + 7NH_3 = C_{16}H_{14}N_6O_3 + 3C_{16}H_{11}N_3O_2$ (Desoxyimido- n) + $7H_2O$. — Lange Nadeln. Bräunt sich bei 260° und schmilzt bei 295—300°. ich in Wasser und sehr leicht in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Alkalien, löst aber leicht in verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch NH_3 nicht llt (SOMMARUGA, *A.* 190, 377). Zerfällt beim Kochen mit Wasser und Natrium- lgam in NH_3 und Diamidohydrindinsäure. — Die Verbindungen mit Säuren krys- siren; ihre Lösungen zeigen eine intensive blaurothe Fluorescenz (S., *A.* 194, 92). — $_{14}N_6O_3.HNO_3$. Krystallkörner; reichlich löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $_{14}N_6O_3.H_2SO_4$. Gerade Prismen. In kaltem Wasser weniger löslich als das Nitrat.

Diamidohydrindinsäure $C_{16}H_{16}N_4O_3$. *Bildung.* Man kocht Oxydiimidodiamido- in mit Wasser und 3procentigem Natriumamalgam, so lange noch NH_3 entweicht, t dann mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (SOMMARUGA, *A.* , 95). $C_{16}H_{14}N_6O_3 + 10H = C_{16}H_{16}N_4O_2 + H_2O + 2NH_3$. — Krystallkörner. Schmilzt er theilweiser Zersetzung bei 215—217°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Wird von omsäuregemisch oxydirt zu

Diimidohydrindincarbonsäure $C_{16}H_{12}N_4O_4$. Glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). ibt bei 300° unverändert. Liefert beim Erhitzen mit Alkalien CO_2.

0. **Desoxyimidoisatin** $C_{16}H_{11}N_3O_2 = \begin{matrix} NH.C_6H_4.CO.C \\ NH.C_6H_4.CO.C \end{matrix} \rangle NH$ (?). *Bildung.* Siehe Di- doisatin. — *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diimidoisatins 1482) wird auf die Hälfte abdestillirt und das ausgeschiedene Harz durch wiederholtes Lösen kalter, verdünnter Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl gereinigt (SOMMARUGA, *A.* , 378). — Amorphes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 209—210°. Leicht löslich Alkohol, heifsem Wasser und in Alkalien. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wandelt ı beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Erwärmen mit Wasser und etwas lilauge auf 100°, im Rohr, um in

Oxyamidohydroisatin $C_{16}H_{13}N_3O_3$ (isomer mit Dihydromonamidoisatin). Hellgelb- ues, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 187—190°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in sser, leicht löslich in Alkohol.

Reduktionsprodukte des Isatins. 1. **Hydroisatin** — s. S. 1479.

2. Reduktionsprodukte durch HJ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1865, 629). a. **Isatochlorin** $H_{24}N_4O_5$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Isatin mit (5 Thln.) Jodwasserstoffsäure ec. Gew. = 1,4) auf 140°, entfärbt den Röhreninhalt mit SO_2 und kocht den Nieder- lag mit Alkohol aus, wobei Isatochlorin zurück bleibt. Die in Lösung befindlichen Körper, ton und Isopurpurin, trennt man durch Aether, welcher nur Isatopurpurin löst. — Schwarz- ine, amorphe Masse. Unlöslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Zersetzt sich beim hmelzen. Löst sich beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinn.

b. **Isatopurpurin** $C_{32}H_{28}N_4O_3$. Sehr feine, dunkelrothe Nadeln (aus Eisessig), die m Trocknen blauroth werden. Liefert mit Zinn und Natronlauge ein farbloses Reduk- nsprodukt, das bei der Oxydation wieder in Isatopurpurin übergeht.

c. **Isaton** $C_{32}H_{24}N_4O_3$. Feine, gelblichweifse Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Behandeln von Isatin mit Wasser und PJ_3 ent- ht nur wenig Isatochlorin, dafür aber ein gelber, in Alkohol ziemlich löslicher Körper

$C_{32}H_{24}N_4O_6$, der aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, in gelben Flocken gefällt wird, und ein Körper $C_{32}H_{26}N_4O_5$, der sich schwer in Alkohol löst (SCHÜTZENBERGER).

3. **Dioxindol** (Hydrindinsäure) $C_8H_7NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{NH}\rangle CO$ (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 9) (identisch mit o-Amidomandelsäureanhydrid ?). *Darstellung.* Man kocht eine, mit etwas Salzsäure versetzte, wässrige Lösung von Isatin mit Zinkstaub und zieht das gebildete Dioxindol mit Aether aus (BAEYER, *B.* 12, 1309). — Rhombische Prismen, die aus Alkohol farblos, aus Wasser von gelblicher Farbe erhalten werden. Schmilzt bei 180° zur violetten Flüssigkeit. Löslich in 12 Thln. kalten und in 6 Thln. kochenden Wassers; in 15 Thln. kalten und in 10 Thln. kochenden, absoluten Alkohols. Zersetzt sich bei 195° unter Bildung von Anilin. Oxydirt sich in wässriger Lösung sehr leicht und schon an der Luft zu Isatyd und dann zu Isatin. Chlor und Brom wirken substituirend; mit Alkohol und salpetriger Säure entsteht Nitrosodioxindol und dann Benzoësäureäthylester. Wird von Reduktionsmitteln, in saurer Lösung, zu Oxindol reducirt. Beim Erhitzen mit Glycerin erfolgt Wasserabscheidung und Bildung von Indin. Verbindet sich mit Basen und Säuren; das Silbersalz entwickelt bei 60° Bittermandelöl. Ammoniak färbt die alkoholische Lösung violett und giebt beim Kochen einen violetten, in HCl löslichen Niederschlag. Mit PCl_5 entsteht Chloroxindolchlorid $C_8H_5Cl_2N$ (s. Amido-α-Toluylsäure S. 1170). — $Na.C_8H_6NO_2 + 2H_2O$. Silberglänzende Schüppchen, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in conc. Natronlauge, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\ddot{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Würfel, schwer löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Verliert das Krystallwasser erst bei 160° unter Gelbfärbung und Entwickelung von Anilin. — $Pb.C_8H_5NO_2 + 2H_2O$. Niederschlag, aus kleinen prismatischen Krystallen bestehend, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleiessig. — $Ag.C_8H_6NO_2$. Weifser, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $AgNO_3$ und NH_3. — Durch Vermischen von Dioxindol mit $AgNO_3$, NH_3 und Alkohol fällt ein gelblichweifser, krystallinischer Niederschlag $Ag_3.C_{16}H_{11}N_2O_4 + 5H_2O$ aus. — $C_8H_7NO_2.HCl$. Grofse Warzen. — $C_8H_7NO_2.H_2SO_4 + H_2O$. Strahlig-krystallinische Masse.

Acetyldioxindol $C_{10}H_9NO_3 = C_8H_6(C_2H_3O)NO_2$. *Darstellung.* Aus Dioxindol und Essigsäureanhydrid bei 140° (SUIDA, *B.* 12, 1326). — Kurze, prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Wandelt sich beim Lösen in Barytwasser um in

Acetylhydrindinsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. Entsteht auch beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Acetylisatinsäure mit Natriumamalgam (SUIDA, *B.* 11, 586). — Nadeln. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Giebt beim Kochen mit Kali kein Isatin. Beim Behandeln mit HJ oder mit Natriumamalgam entstehen Essigsäure und Oxindol. Das Bleisalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Chlordioxindol $C_8H_6ClNO_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte, kalte Dioxindollösung (BAEYER, KNOP). — Gelbliche Nadeln. Färbt sich bei 80° bräunlich. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als Dioxindol.

Dichlordioxindol $C_8H_5Cl_2NO_2$. Schmutziggrüne Schüppchen. Fängt bei 75° an sich zu zersetzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (B., K.)

Bromdioxindol $C_8H_6BrNO_2$. Gelbliche, prismatische Nadeln. Färbt sich bei 130° violett, schmilzt bei 165°. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich (B., K.).

Dibromdioxindol $C_8H_5Br_2NO_2$. Röthlichgelbe Blättchen. Bräunt sich bei 115°, schmilzt bei 170° und sublimirt in dunkelrothen, prismatischen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (B., K.).

Nitrosodioxindol $C_8H_6(NO)NO_2$. *Darstellung.* Man giebt die Lösung von 1 Thl. Dioxindol in möglichst wenig Alkohol in 10 Thln., vorher mit salpetriger Säure gesättigten, absoluten Alkohols und fügt dann 5 Thle., mit absolutem Alkohol fein geriebenen, Kaliumcarbonats hinzu. Die roth gewordene Masse wird mit absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst und durch HCl gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Kali und Fällen mit HCl wird der Niederschlag gereinigt (BAEYER, KNOP). — Gelbes Krystallpulver oder Nadeln. Schmelzp.: 300—310°; sublimirt bei 340° in weifsen Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Färbt sich beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak nicht violett. Wird von Eisenvitriol und Kali zu Azodioxindol reducirt. — $NH_4.C_8H_5N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_4N_2O_3$. Weifser Niederschlag aus mikroskopischen Rhomben bestehend: löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_8H_4N_2O_3$. Gelblichweifser Niederschlag.

Dibromnitrosodioxindol $C_8H_4Br_2N_2O_3 + 3H_2O = C_8H_4Br_2(NO)NO_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen von Nitrosodioxindol mit Bromwasser (BAEYER, KNOP). — Glänzende, prismatische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Schmelzp.: 275°.

Azodioxindol $C_8H_6N_2O_2$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Nitrosodioxindol mit 6 Thln. Eisenvitriol, überschüssiger Kalilauge und sehr viel Wasser und fällt die Lösung mit HCl (BAEYER, KNOP). — Weifse, glänzende, prismatische Nadeln. Schwer löslich in Wasser

l Alkohol, leicht in Kalilauge. Schmilzt bei 300°, sublimirt aber schon bei 260° in ıdratischen Tafeln. Wird von Natriumamalgam zu Azoxindol reducirt. Giebt mit NO_3 und NH_3 einen weifsen, krystallinischen Niederschlag $Ag_2.C_8H_4N_2O_2$.

L. Oxindol $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{}^{NH}_{CH_2}\rangle CO$ siehe S. 1169.

Indoxyl $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CH$ (LIUBAWIN, Ж. 13, 559). *Vorkommen.* ndet sich als Indoxylschwefelsäure im Harn der Herbivoren und in kleinerer nge im Menschenharn (SCHUNCK, J. 1857, 564; HOPPE, J. 1863, 656). — *Bildung.* ese Säure bildet sich im Organismus aus Indol. Wird Indol Hunden subcutan injicirt er innerlich eingegeben, so treten im Harn grofse Mengen Indoxylschwefelsäure auf AFFÉ, J. 1872; 942). Beim Erhitzen von Indoxylsäure über den Schmelzpunkt oder ser beim Kochen dieser Säure mit Wasser (BAEYER, B. 14, 1744). $C_9H_7NO_3 = H_7NO + CO_2$. — Oel; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Von Oxydationsmitteln wird quantitativ in Indigo übergeführt (BAUMANN, TIEMANN, B. 13, 415). Oxydirt sich in kalischer Lösung, an der Luft, rasch zu Indigblau; ebenso mit Eisenchlorid und Salzure, während mit Eisenchlorid allein ein weifser, amorpher Körper entsteht, der aber a Salzsäure sofort in Indigblau umgewandelt wird. Ziemlich beständig gegen concenirte Salz- oder Schwefelsäure; beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entsteht ein norpher, rother Körper. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in Soda liefert, f Zusatz von o-Nitrophenylpropiolsäure, beim Erwärmen Indigblau. Wendet man in esem Falle, statt Soda, Vitriolöl an, so entsteht sofort Indoïn. Versetzt man eine Lösung n Indoxyl und Isatin in Alkohol mit Soda, so bildet sich Indirubin. Liefert mit Brom ribromanilin (BAUMANN, TIEMANN, B. 12, 1192).

Aethyläther $C_{10}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{NH}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von ndoxyläthyläthersäure (BAEYER). $C_8H_5N(OC_2H_5).CO_2H = C_8H_6N(OC_2H_5) + CO_2$. — Oel, it Wasserdämpfen flüchtig. Riecht indolartig. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten ichtenspan braunroth. — Pikrat $C_{10}H_{11}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune Nadeln.

Nitrosoindoxyläthyläther $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{N(NO)}\rangle CH$. Gelbe Nadeln (B)..

Indoxylschwefelsäure $C_8H_7NSO_4$. *Bildung* des Kaliumsalzes. Durch Versetzen einer Lösung von Indoxyl in Kali mit $K_2S_2O_7$ (BAEYER, B. 14, 1745). — *Darstellung.* Der Harn von mit (5 g) Indol (täglich) gefütterten Hunden wird durch Eindampfen von Salzen nd Harnstoff befreit und dann mit Alkohol (von 90%) extrahirt. Den alkoholischen Auszug fällt man kalt mit Oxalsäure, filtrirt, versetzt das Filtrat mit alkoholischer Kalilauge bis zur chwach alkalischen Reaktion, filtrirt abermals und dampft das Filtrat auf über die Hälfte ein. Es wird nun mit viel Aether gefällt und der syrupartige Niederschlag mit Alkohol (von 96%) ausgekocht und die Lösung mit Aether gefällt. Durch wiederholtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether erhält man das Salz rein (BAUMANN, BRIEGER, H. 3, 255). — $K.C_8H_6NSO_4$. Glänzende Tafeln oder Blättchen (aus heifsem Alkohol). Leicht löslich in Wasser und in eifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol (B., B.). Zersetzt sich sehr leicht beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in $KHSO_4$ und Indoxyl; ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 120°. Dagegen bleibt es beim Erhitzen mit Alkalien, selbst auf 170°, unzersetzt. Beim trocknen Erhitzen des Salzes sublimirt Indigo; die Abscheidung des Indigo ist eine quantitative, wenn man das Salz mit Eisenchlorid und hierauf mit etwas Salzsäure versetzt und erwärmt (BAUMANN, TIEMANN, B. 12, 1099). Beim Erhitzen des trocknen Salzes mit $Ba(OH)_2$ entweicht Anilin. Beim Behandeln mit Chamäleonlösung treten K_2SO_4 und Anthranilsäure (?) auf (BAUMANN, TIEMANN, B. 12, 1192).

5. **Indol** $C_8H_7N = C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH$. *Vorkommen.* In geringer Menge in den menschlichen Excrementen (BRIEGER, J. pr. [2] 17, 133). — *Bildung.* Beim Erhitzen vieler Indigoderivate, besonders von Oxindol, mit Zinkstaub und ebenso eines mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Reduktionsproduktes des Indigos (BAEYER, A. Spl. 7, 56). Beim Erhitzen von o-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile (BAEYER, EMMERLING, B. 2, 680; BEILSTEIN, KUHLBERG, A. 163, 141). Beim Durchleiten von Aethylanilin (CARO, BAEYER, B. 10, 692) oder anderer alkylirter Aniline und o-Toluidine, besonders Diäthyl-o-Toluidin, (aber nicht von Diäthyl-p-Toluidin) durch ein glühendes Rohr (BAEYER, CARO, B. 10, 1262). Aus Aethylenphenyldiaminen (Produkte der Einwirkung von $C_2H_4.Br_2$ auf Anilin) durch vorheriges Oxydiren derselben mit CrO_3 oder HNO_3 und darauf folgendes Erhitzen mit Zinkstaub (PRUD'HOMME, Bl. 28, 558). Beim Schmelzen von Carbostyryl C_9H_7NO mit Kali (MORGAN, J. 1877, 788). Bei der Destillation von Retinindol (BAEYER, B. 12, 1309). Bei der Pankreasfäulnis von Albuminaten (NENCKI, B. 7, 1593; 8, 336). Entsteht,

neben Skatol u. a. Körpern, beim Schmelzen von Albumin mit Kali (ENGLER, JANECKE, *B.* 9, 1411; NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 98). — *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von Diäthyl-o-Toluidin möglichst schnell durch ein rothglühendes, mit Bimssteinstücken angefülltes Porzellanrohr, versetzt das Produkt mit Natronlauge und destillirt im Dampfstrome, so lange noch das Destillat mit KNO_2 und HCl eine rothe Färbung giebt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Salzsäure geschüttelt und die gesammte Masse mit Ligroïn extrahirt. Man fällt die Ligroïnlösung mit einer Benzollösung von Pikrinsäure, krystallisirt den mit Ligroïn gewaschenen Niederschlag aus Benzol um und zerlegt ihn durch NH_3. Das freie Indol wird aus Wasser oder Ligroïn umkrystallirt (BAEYER, CARO, *B.* 10, 1263). — 8—10 Pfd. feingehackte, frische Pferdeleber wird mit 5—6 l Wasser und 10 g fein zerhacktem Pankreas bei 36—40° stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit neutralisirt man die sauer werdende Flüssigkeit durch Ammoniumcarbonat und giebt etwas frisches Pankreas hinzu. Nach 4—6 Tagen sind die festen Bestandtheile der Leber (bis auf die Bindegewebe) verflüssigt, man setzt dann Essigsäure hinzu und destillirt, neutralisirt das Destillat mit Kali und schüttelt es mit Aether aus. Ausbeute: 0,05% (BRIEGER, *H.* 3, 141). — Blättchen (aus Wasser); grofse, atlasglänzende, gekrümmte Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52°. Siedet nicht unzersetzt bei 245—246°; Dampfdichte = 4,45 (ber. = 4,05) (NENCKI, *B.* 8, 1517). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen. In der wässrigen Lösung erzeugt salpetrige Säure einen rothen, voluminösen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag von **Nitrosoindolnitrat**. Aus alkoholischer Lösung werden durch salpetrige Säure grofse, rothe Nadeln eines anderen Körpers gefällt. Eine, mit Salzsäure versetzte, alkoholische Lösung färbt Fichtenholz in kurzer Zeit kirschroth (BAEYER). — Ozon oxydirt, in Wasser suspendirtes, Indol zum Theil zu Indigblau (NENCKI, *B.* 8, 727). CrO_3 erzeugt in einer wässrigen Indollösung einen dunkel violettbraunen Niederschlag, der ganz unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$ ist, sich in Alkohol löst und leicht in conc. Salzsäure, mit grüner Farbe (ENGLER, JANECKE, *B.* 9, 1418). Eisenchlorid erzeugt ein graugrünes, nicht flüchtiges Pulver, das sich in Anilin mit brauner Farbe löst (LADENBURG, *B.* 10, 1131). — Indol ist eine sehr schwache Base; es giebt mit conc. Salzsäure eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, welche beim Kochen mit Wasser zerlegt wird. — **Pikrat** $C_8H_7N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, rothe, stark glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heifsem; fast unlöslich in Ligroïn (BAEYER, *B.* 10, 1263; 12, 1314).

Acetylindol $C_{10}H_9NO = C_8H_6(C_2H_3O)N$. *Darstellung.* Aus Indol und Essigsäureanhydrid bei 180—200° (BAEYER, *B.* 12, 1314). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 182—183°. Sublimirt unzersetzt in vierseitigen Pyramiden.

Nitrosoindol (?) $C_{16}H_{13}(NO)N_2$. *Bildung.* Das Nitrat des Nitrosoindols entsteht, wenn man eine verdünnte, wässrige Indollösung mit wenig einer rauchenden Salpetersäure versetzt, die in einer 1 cm dicken Schicht nur schwach röthlich gefärbt erscheinen darf. Nach 12 Stunden wird der rothe Niederschlag abfiltrirt, abgepresst, über H_2SO_4 getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt (NENCKI, *B.* 8, 722). — Das **Nitrat** $C_{16}H_{13}(NO)N_2.HNO_3$ bildet rothe, mikroskopische Nadeln, die sich in Wasser und Aether sehr wenig, in verdünnter Salpetersäure gar nicht lösen. Leicht löslich in Alkohol mit rother Farbe. Verpufft heftig beim Erhitzen. Das freie Nitrosoindol ist höchst unbeständig. Versetzt man das Nitrat mit Natronlauge und dann mit HCl, so fällt sehr unbeständiges, salzsaures Nitrosoindol in rothen, amorphen Flocken aus.

Hydrazoindol $C_{16}H_{15}N_3$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von salpetersaurem Nitrosoindol mit alkoholischem Schwefelammonium (NENCKI). — Gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 140° zu einer tiefblauen Masse. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Aether. Färbt sich im feuchten Zustande, an der Luft, rasch braun. Liefert beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder mit Säuren einen Farbstoff, der sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether mit carminrother und in alkoholischem Kali mit blauer Farbe löst.

Isoindol siehe Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$.

Indolin (Diindol) $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_4\langle{CH:CH.NH \atop NH.CH:CH}\rangle C_6H_4$ (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 559). *Bildung.* Bei 18stündigem Erhitzen von Indigweifs mit 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat, $1^1/_2$ Thl. Zinkstaub und 10 Thln. Wasser auf 180° (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1877, 511). Das Produkt wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Zinkstaub erhitzt, wobei Indolin sublimirt. Wird leichter erhalten durch Reduktion von Flavindin (S. 1487), in sehr verdünnter Natronlauge, mit 3procentigem Natriumamalgam (GIRAUD, *J.* 1880, 586). — Sublimirt in langen, blassgelben Nadeln. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser, löslich mit blauer Fluorescenz in Alkohol und Aether. — Verbindet sich mit Säuren. Das **Sulfat** bildet braune Krystalle, das **Chloroplatinat** ist

brauner, körnig-krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schwer lösl. in Alkohol.

Dichlorindolin $C_{16}H_{12}Cl_2N_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Indolin in $CHCl_3$ (GIRAUD, *J.* 1880, 586).

Dinitroindolin $C_{16}H_{12}(NO_2)_2N_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Indolin in warmer Salpetersäure (GIRAUD). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol).

Indolindisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Indolin mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (G.). — $Na_2.C_{16}H_{12}N_2S_2O_6$. Krystalle.

Gleichzeitig mit Indolin entsteht, wenn das Erhitzen von Indigweiſs mit Baryt und Zinkstaub rechtzeitig unterbrochen wird, ein basischer **Körper** $C_{16}H_{12}N_2O$, der sich aus der Barytlösung, beim Stehen an der Luft, in rothen Flocken absetzt. Er krystallisirt aus Alkohol in rothen Körnern, löst sich in verdünnter Salzsäure und wird daraus durch NH_3 gefällt.

Verbindung $C_{32}H_{22}N_4O_4$. *Bildung.* Bei 48stündigem Erhitzen von 50 g Indigo mit 1 l einer, durch Natron alkalisch gemachten, Natriumhydrosulfitlösung auf 175—180° (GIRAUD, *Bl.* 34, 530). Die Lösung setzt beim Stehen einen Niederschlag ab, aus welchem Alkohol den Körper $C_{32}H_{22}N_4O_4$ aufnimmt und Indigblau zurücklässt. — Dunkelroth, fast schwarz. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe; beim Kochen wird die Lösung gelb, und Säuren fällen dann gelbes, flockiges **Flavindin** $C_{32}H_{24}N_4O_5$, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub Indolin liefert. Auch beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Flavindin mit Natriumamalgam wird Indolin gebildet. LAURENT (*A.*, 72, 284) erhielt Flavindin bei längerem Kochen von Indin oder Dithioisatyd mit alkoholischem Kali. Es löste sich wenig in kochendem Alkohol und krystallisirte daraus in gelblichen, mikroskopischen Nadeln.

6. **Isatyd** $C_{16}H_{12}N_2O_4$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Isatin mit (alkoholischem) Schwefelammonium (ERDMANN, *J. pr.* 24, 15; 25, 438; LAURENT, *J. pr.* 25, 436); beim Behandeln von Isatin mit Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 285). Eine wässrige Dioxindollösung oxydirt sich an der Luft, besonders in der Wärme, leicht zu Isatyd (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 10). — *Darstellung.* Man kocht Isatin mit wenig Eisessig und Zinkstaub, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist (BAEYER, *B.* 12, 1309). — Graulich weiſse, mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Isatin und Indin, resp. die Reduktionsprodukte des Indins.

Dichlorisatyd $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Chlorisatin mit Ammoniumsulfhydrat (ERDMANN, *J. pr.* 22, 261; 24, 6; LAURENT, *J. pr.* 25, 442). — Weiſses Pulver. Sehr wenig löslich in heiſsem Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen auf 220—240° in Chlorisatin und Chlorindin. Von alkoholischer Kalilauge wird es in Chlorisatin und Chlorhydrindinsäure gespalten.

Tetrachlorisatyd $C_{16}H_8Cl_4N_2O_4$. *Bildung.* Aus Dichlorisatin und $(NH_4)HS$ (ERDMANN, *J. pr.* 22, 262; LAURENT). — Gleicht dem Dichlorisatyd. Giebt beim Erhitzen Dichlorisatin und Dichlorindin und beim Behandeln mit alkoholischem Kali Dichlorisatin und Dichlorhydrindinsäure.

Tetrabromisatyd $C_{16}H_8Br_4N_2O_4$. *Bildung.* Aus Dibromisatin und $(NH_4)HS$ (ERDMANN, *J. pr.* 22, 262). — Gleicht dem Dichlorisatyd und verhält sich diesem analog beim Erhitzen, sowie gegen Kalilauge.

Thioisatyd (Sulfisatyd) $C_{16}H_{12}N_2O_3S$. *Bildung* Beim Eingieſsen von Kalilauge in eine alkoholische Lösung von Dithioisatyd (LAURENT, *J. pr.* 25, 444). — Farbloses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Aether. Liefert mit Kalilauge Indin.

Dithioisatyd (Disulfisatyd) $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine kochende, alkoholische Isatinlösung (ERDMANN, *J. pr.* 24, 16; LAURENT, *J. pr.* 25, 438). — Gelbgraues, amorphes Pulver, unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether. Liefert mit Kali Indin, mit Brom Bromindin. Mit Ammoniumdisulfit enstehen Isatan und sulfisatanige Säure.

Dibromdithioisatyd $C_{16}H_{10}Br_2N_2O_2S_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromtrithioisatyd, beim Einleiten von H_2S in eine siedende, alkoholische Lösung von Bromisatin. Hierbei wird das Trithioderivat gefällt, während Dibromdithioisatyd in Lösung bleibt (GERICKE, *Z.* 1865, 595). — Gelblichweiſses Pulver. Unlöslich in heiſsem Wasser; löslich in heiſsem Alkohol und Aether.

Dibromtrithioisatyd $C_{16}H_{10}Br_2N_2OS_3$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Dibromdithioisatyd. — Gelblichweiſses Pulver (GERICKE).

Isatan $C_{32}H_{26}N_4O_6$. *Bildung.* Entsteht zuweilen beim Kochen von Dithioisatyd mit Ammoniumdisulfit (LAURENT, *J. pr.* 28, 346). Bei der Einwirkung von Natrium-

amalgam auf eine, durch H_2SO_4 stets sauer gehaltene, Lösung von Isatin (KNOP, *J.* 584). Wird der sauren Lösung durch Aether entzogen. — Kleine Würfel. Löslic Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholi Kalilauge auf 130° in Indiretin und Dioxindol. — $Ag_4.C_{32}H_{22}N_4O_6$. Weißer N schlag (K.).

Sulfisatanige Säure $C_8H_7NSO_4$ (?). *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholis Lösung von Dithioisatyd mit Ammoniumdisulfit entsteht sulfisatanigsaures Amm (LAURENT, *J. pr.* 28, 346). — Die freie Säure bildet kleine blättrige Nadeln. — $NH_4.C_8H_6$ + H_2O. Große, blassgelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

7. **Indin** $C_{16}H_{10}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isatyd, Thioisatyd oder thioisatyd mit alkoholischem Kali; beim Erhitzen von Isatan oder Hydrindin (LAUR *J. pr.* 25, 445; *A.* 72, 282). Bei anhaltendem Kochen einer Lösung von Dioxindol Glycerin (KNOP, *J.* 1865, 584). $2C_8H_7NO_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$. — Dunkelrosen mikroskopische Krystalle (L.); violettrothes, amorphes Pulver (K.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol oder Aether. Giebt beim Erwärmen mit al lischem Kali Hydrindin. — $K.C_{16}H_9N_2O_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Indin mit Alkohol und giebt alkoholisches Kali hinzu (LAURENT, *A.* 72, 283). — Kleine, schwarze Kry

Dichlorindin $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Dichlorisatyd 200°, oder durch Erwärmen mit alkoholischem Kali (ERDMANN, *J. pr.* 22, 263 Schmutzig violettes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure. Löst sich Zersetzung in Kalilauge.

Tetrachlorindin $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$. *Bildung.* Aus Tetrachlorisatyd durch Erh oder durch alkoholisches Kali (ERDMANN). — Gleicht ganz dem Dichlorindin.

Tetrabromindin $C_{16}H_6Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrabromi (ERDMANN); durch Behandeln von Indin oder Dithioisatyd mit Brom (LAURENT, 25, 453). — Tief schwarzroth; etwas löslich in Alkohol (E.). Violettschwarzes Pu wenig löslich in Alkohol und Aether (L.).

Dinitroindin $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Indin oder Hy din mit Salpetersäure (LAURENT, *J. pr.* 25, 452). — Violettrothes, glänzendes P Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether; löslich in Kali mit blauer Farbe.

Indindisulfonsäure $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Hy dindisulfonsäure (G. u. A. SCHLIEPER, *A.* 120, 23). G. u. A. SCHLIEPER nehmen i Säure 1 Mol. Wasser mehr an und geben also der Säure die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_3(S$ Vielleicht ist die Säure Dioxindolsulfonsäure. $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2 + H_2O = 2C_8H$ (SO_3H). — *Darstellung* des Baryumsalzes. Man versetzt eine Lösung von hydrindindi saurem Baryum mit NH_3, lässt 12 Stunden an der Luft stehen und entfernt dann Beimeng durch Essigsäure. — Eine wässrige Lösung von hydrindindisulfonsaurem Baryum wird mit Salpetersäure eingedampft, bis sich das Salz der Indinsulfonsäure abscheidet. — Die freie ist ein dunkelrother Syrup, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Sie lös leicht in Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether. Von Schwefelammonium sie sofort zu Hydrindindisulfonsäure reducirt. Sie bildet meist lösliche Salze. In oder Natronlauge löst sie sich mit violettrother Farbe; beim Erwärmen mit überschüs Alkali wird die Lösung blassröthlich. In derselben Weise verhält sich die Säure Barytwasser. Dieselbe geht augenscheinlich, unter Wasseraufnahme, in eine andere S (Flavindindisulfonsäure?) $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2$ (?) über, ganz wie die Isatinsulfo in Sulfoisatinsäure. Versetzt man die blassröthlich gewordene Lösung mit einer Mi säure — Essigsäure ist ohne Wirkung — so tritt Gelbfärbung ein, durch Absche der freien Säure $C_{16}H_{10}N_2O_3(HSO_3)_2$. Dieselbe konnte nicht isolirt werden, da sie Erwärmen sofort in Wasser und Indindisulfonsäure zerfällt. — $K_2.C_{16}H_8N_2S_2O_8$ + Scheidet sich beim Vermischen einer heißen, wässrigen Lösung der Säure mit KCl in tief d rothen, metallglänzenden Nadeln ab. Löslich in 8—10 Thln. Wasser mit blutrother unlöslich in Kalilauge. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Wird bei der Oxydation von hydrindindisulfons Baryum mit HNO_3 als ein carminrothes Krystallpulver erhalten. Durch Oxydation einer niakalischen Lösung jenes Salzes an der Luft erhalten, bildet es rothbraune, sehr kleine N Ziemlich löslich in reinem Wasser, unlöslich in barythaltigem, in Alkohol und in verdi Säuren. — $Ag_2.\bar{A}$. Kleine, braunrothe Nadeln, unlöslich in Salzlösungen.

Hydrindin $C_{32}H_{22}N_4O_5$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Isatyd, Thioi Dithioisatyd oder Indin mit alkoholischem Kali (LAURENT, *J. pr.* 25, 449; *A.* 72, Beim Eindampfen der Lösungen krystallisirt Kaliumhydrindin, das schon an W alles Kali abgiebt. — Blassgelbe, kleine Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in W etwas löslich in siedendem Alkohol. — $K.C_{32}H_{21}N_4O_5 + 3H_2O$ Gelbe, seideglänzende N

Hydrindindisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von disulfonsäure mit Schwefelammonium (G. u. A. SCHLIEPER, *A.* 120, 20). Ist vie

olsulfonsäure. $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2 = 2C_8H_6NO(SO_3H)$. — *Darstellung.* Siehe Leuk-**isulfonsäure.** — Strahlig-krystallinische Masse; sehr leicht löslich in Wasser, weniger **kohol.** Oxydirt sich sehr leicht, schon beim Stehen der alkalischen Lösungen an **uft,** zu Indindisulfonsäure. Die Salze sind meist löslich in Wasser. — $Ba.C_{16}H_{12}N_2S_2O_8$ **$_2$O.** Farbloses Krystallpulver, aus glänzenden Schüppchen bestehend. Leicht löslich in **r, fast** unlöslich in Chlorbaryumlösung.

Leukindindisulfonsäure $C_{16}H_{16}N_2O_4(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Isa-**lfonsäure** mit Schwefelammonium, aus zunächst gebildeter Hydrindindisulfonsäure (?). **$_{12}N_2O_2(SO_3H)_2 + 2H_2O = C_{16}H_{16}N_2O_4(SO_3H)_2$.** Die Wasseraufnahme wird durch das **en mit** Baryt bewirkt (G. u. A. SCHLIEPER). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Isatinsulfon- **in** 5—6 Thln. H_2O, neutralisirt die Lösung mit NH_3, giebt $(NH_4)_2S$ hinzu und kocht, unter **sligem** Zusatz von $(NH_4)_2S$. Wird die Lösung hierauf eingedampft, so krystallisirt hydrindindi-**saures** Ammoniak aus. Kocht man aber, nach beendeter Reduktion, mit Baryt bis alles **oniak** ausgetrieben ist, entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2 und dampft ein, so erhält **eukindindisulfonsaures** Baryum. — Weiße, krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in **er, schwer** in Alkohol. Wird durch Oxydationsmittel nicht in Indindisulfonsäure **geführt.** Kalilauge ist ohne Einwirkung. Beim Abdampfen des Baryumsalzes mit oder Salpetersäure wird Indindisulfonsäure gebildet. — $Ba.C_{16}H_{14}N_2S_2O_{10} + 5H_2O$. **ose,** stark glänzende Krystalle.

Indiretin $C_{16}H_{16}N_2O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Isatin mit Zinn und Salz-**; beim** Erhitzen von Isatan mit alkoholischem Kali auf 130°. $C_{32}H_{26}N_4O_6 + 2KHO =$ **$_{16}N_2O_4$** $+ 2C_8H_6NO_2.K$ (Dioxindolkalium) (KNOP, *J.* 1865, 584). — Harz, das allmäh-**zu** prismatischen Nadeln erstarrt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge; **aus** letzterer Lösung durch Säuren gefällt. — $Ag_2.C_{16}H_{14}N_2O_4$. Scheidet sich beim **ischen** einer alkoholischen Indiretinlösung mit $AgNO_3$ und NH_3 in gelben Schuppen aus.

Condensationsprodukt des Isatins. 1. **Indophenin** $C_{20}H_{15}NO$. *Bildung.* **Schütteln** einer Lösung von 1 Thl. Isatin in 30 Thln. Vitriolöl mit Benzol (BAEYER, **2, 1311).** $C_8H_5NO_2 + 2C_6H_6 = C_{20}H_{15}NO + H_2O$. Die blaue Lösung wird in Wasser **ssen** und der Niederschlag, nach einander, mit sehr verdünnter Natronlauge, Wasser, **hol** und Aether ausgekocht. — Blaues Pulver, das, wie Indigo, beim Reiben Kupfer-**z annimmt.** Krystallisirt aus einem Gemisch von Phenol und Alkohol in kleinen **eln.** Unlöslich in Wasser und Kohlenwasserstoffen, sehr schwer löslich in Alkohol, **er und** $CHCl_3$, schwer löslich in Eisessig, leicht in Vitriolöl mit blauer Farbe. Ver-**; beim** Erhitzen, ohne zu sublimiren. Wird von Zinkstaub und Eisessig (oder Kali-**) in** ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das an der Luft wieder Indo-**in abscheidet.**

Bromindophenin $C_{20}H_{14}BrNO$. *Bildung.* Aus Bromisatin, Benzol und Vitriolöl **YER).** — Verhält sich ganz wie Indophenin.

Indigblau (Indigotin) $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{\overset{O}{\overline{C}}:C.NH}_{NH.C:\underset{O}{\underline{C}}}\rangle C_6H_4$ (LIUBAWIN, *Ж.* 13,

. *Vorkommen.* Findet sich als farbloses Glukosid (s. Indikan) in verschie-**n** Indigoferarten (Indigofera tinctoria, J. Anil u. a.), in Isatis tinctoria (Waid), **Polygonum** tinctorium u. s. w. Aus diesen Pflanzen scheidet sich, beim Gähren an **Luft,** Indigblau ab. — *Bildung.* Beim Erwärmen von Isatin $C_8H_5NO_2$ mit PCl_3, **sphor** und etwas Acetylchlorid auf 70—80° (BAEYER, EMMERLING, *B.* 3, 515). Bei **Reduktion** von Isatinchlorid C_8H_4ClNO mit Schwefelammonium, Zinkstaub und **gsäure** oder mit HJ (BAEYER, *B.* 11, 1297; 12, 456). Bei der Oxydation von Indoxyl-**refelsäure** $C_8H_7NSO_4$ mit Eisenchlorid (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 257). Beim Kochen **o-Nitrophenylpropiolsäure** mit Soda und etwas Glukose. $2C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H =$ **$_{16}N_2O_2$** $+ 2CO_2 + 2O$ (BAEYER, *B.* 13, 2260). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen **o-Nitrophenyloxyakrylsäure** für sich oder mit Phenol. $2C_6H_4(NO_2).C_2H(OH).CO_2H =$ **H_5NO** $+ CO_2 + H_2O + O]$ (BAEYER). Indoxylsäure $C_9H_7NO_3$ liefert bei der Einwirkung **er Oxydationsmittel** oder durch Aussetzen ihrer alkalischen Lösung an die Luft glatt **gblau;** Indoxylsäureäthylester wird beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° quantitativ **ndigosulfonsäure** umgewandelt (BAEYER, *B.* 14, 1743). Eine Lösung von Indoxyl **$_7NO$** oder Indoxylsäure in Soda liefert, auf Zusatz von o-Nitrophenylpropiolsäure, **Erwärmen** Indigblau (BAEYER). — *Darstellung.* Aus käuflichem Indigo. Man **giefst** in einer 144 Thle. fassenden Flasche 1 Thl. Indigo und 1 Thl. Glukose mit heifsem **hol** (von 75%), giebt die Lösung von 1½ Thln. sehr conc. Natronlauge in heifsem Wein- **hinzu,** füllt die Flasche völlig mit heifsem Alkohol und verschliefst dieselbe. **Die klar** **zogene** Lösung scheidet an der Luft Indigblau ab, das man mit Alkohol und dann mit

Wasser wäscht (FRITZSCHE, *A.* 44, 290). Das Indigblau ist dann noch mit Salzsäure zu und wird endlich im Kolben bei 30—40 mm Druck sublimirt (SOMMARUGA, *A.* 1 FRITZSCHE's Verfahren ist gut (SOMMARUGA), man erhält aber Verluste durch zu weit Reduktion. Nach SCHUNCK (*Z.* 1865, 671) lässt man daher besser den Alkohol fort oder mit Alkohol und alkalischer Zinnchlorürlösung. — Krystallisirt aus Anilin in tie Krystallen mit kupferrothem Metallglanz (AGUIAR, BAYER, *A.* 157, 367). Subl rhombischen Krystallen; der Dampf ist feurig roth gefärbt mit einem deutlichen St Violette. Dampfdichte = 9,45 (ber. = 9,06) (SOMMARUGA). Unlöslich in Wasser, A Aether, verdünnten Säuren und Alkalien. Löslich in kochendem Anilin, Chl (STOKVIS, *J.* 1868, 789), in kochendem, venetianischem Terpentin und Paraffin, Pet (WARTHA, *B.* 4, 334), in Nitrobenzol, Ricinusöl, Chloralhydrat u. s. w. (JACOBS 1872, 682), in heifsem Phenol (MEHU, *J.* 1872, 682). Löst sich unzersetzt in Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe; beim Stehen, rascher beim Erwärmen, wird die blau infolge der Bildung von Indigosulfonsäure. Die Lösung des Indigos im Fuseli einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen D und d (VOGEL, *B.* 11. Indigblau sublimirt nur im Vacuum unzersetzt; für sich erhitzt, zersetzt es sich zu unter Bildung von Anilin. Von Oxydationsmitteln wird Indigo in Isatin übergeführ HNO_3 entstehen nach einander Isatin, Nitrosalicylsäure und endlich Pikrinsäur feuchtem Chlor entstehen Chlorisatin, Dichlorisatin nnd daneben Trichloranilin u chlorphenol (ERDMANN, *J. pr.* 19, 330). Ebenso wirkt Brom (ERDMANN). Beim E mit Kali auf 300° entsteht Salicylsäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] 13, 113). Beim Sch von Indigo mit Kali wird Anthranilsäure gebildet; in grösserer Menge entsteh Säure beim Kochen von Indigo mit Kalilauge und Braunstein, wobei zugleich A säure gebildet wird (BÖTTINGER, *B.* 10, 269). Destillirt man Indigo mit Kali, Anilin über (FRITZSCHE, *A.* 39, 76). Indigo löst sich in einer kochenden K (spec. Gew. = 1,45) mit orangegelber Farbe; beim Stehen der mit Wasser verd Lösung fällt Indigblau aus. Offenbar wird das Indigblau hierbei in Isatinsäu Indigweifs gespalten. $3C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2KOH + 2H_2O = 2K.C_8H_6NO_3 + 2C_{16}H_{12}N_2O_2$. tionsmittel (Natronlauge und Eisenvitriol; Opperment As_2S_3, Natronlauge und G Natronlauge und Zinnchlorür) wandeln Indigblau in Indigweifs um. Beim Erhit Natron und hydroschwefligsaurem Natrium auf 170° entsteht der Körper $C_{32}H$ (S. 1487). Beim Erhitzen von Indigo mit viel gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 2 steht wesentlich Heptan C_7H_{16}, daneben NH_3, CH_4 und etwas Oktan (BERTHE 9, 189).

Käuflicher Indigo. Der Indigo ist schon seit den ältesten Zeiten (in bekannt. Die blauen Bänder, welche man an ägyptischen Mumien gefunden ha mit Indigo gefärbt. In Europa gewann man bereits im 6. Jahrhundert Indigo au die Verwendung des indischen Indigos in Europa stammt aber erst aus dem Anfa 16. Jahrhunderts.

Zur Darstellung des Indigos werden die Indigoferapflanzen, beim Eint Blüthe, abgeschnitten und mit Wasser übergossen, wodurch eine Gährung erfolg deren Beendigung man die Flüssigkeit abzapft und durch Schlagen und Rühren m mit Luft in Berührung bringt. Es scheidet sich nun Indigblau ab. — In gleiche kann Indigo aus den Blättern des Waid gewonnen werden, doch dient der Wa nur als Zusatz zu Indigküpen bei der Blaufärberei. — Der beste Indigo ist der indigo, dann folgen Guatemala-, Caracasindigo u. a.

Im käuflichen Indigo finden sich, aufser Indigblau, Indigleim, Indigbraun und roth (BERZELIUS, *Berz. Jahresber.* 7, 256).

Indigleim. *Darstellung.* Man zieht käuflichen Indigo mit verd. Schwefelsäure a tralisirt mit Kalk, verdampft und entzieht dem Rückstande den Leim durch Alkohol. — sichtig, gelb. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnten Säuren. Wird durch und Sublimat gefällt. Entwickelt bei der trocknen Destillation NH_3.

Indigbraun. *Darstellung.* Der vom Indigleim befreite Indigo wird mit Kalila gekocht, die filtrirte Lösung mit Essigsäure neutralisirt, abgedampft und der Rückst Alkohol ausgekocht. — Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Alkalien. Schwache Die Lösung des Kalisalzes ist schwarz. Bildet mit Baryt eine schwer lösliche u Kalk eine fast unlösliche Verbindung. Stickstoffhaltig.

Indigroth. *Darstellung.* Der von Indigleim und Indigbraun befreite Indigo wi Alkohol ausgekocht. — Rothbraunes Pulver, unlöslich in Alkalien, sehr schwer lösl Alkohol und Aether. Sublimirt im Vacuum zum Theil unzersetzt; hierbei ent zugleich farblose Krystalle. — Identisch mit Indirubin (?) (s. Indikan).

Indiggelb. *Vorkommen.* Im Bengalindigo und daraus durch Sublimire stellbar (BOLLEY, CRINSOZ, *Z.* 1866, 573). — Goldgelbe Nadeln, die sich bei 130

igen. Kaum löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in kochendem. Löslich tronlauge und Salpetersäure.

Quantitatives Bestimmung des Indigo. 1. Auf spektralanalytischem nach VIERORDT: WOLFF, *Fr.* 17, 65. — 2. Der Indigo wird zu Indigweifs redulie Lösung des Letzteren an der Luft oxydirt und das ausgeschiedene reine Indiggewogen. Das Verfahren giebt meist zu niedrige Resultate, infolge zu weit gehenReduktion. — 3. Man reducirt die Indigsolution (Indigosulfonsäure, Indigcarmin) hydroschwefligsaure Natriumlösung von bekanntem Gehalt und bestimmt den schuss dieses Salzes durch ammoniakalische Kupferlösung (BERNTHSEN, DREWS, *B.* 283). Das Verfahren giebt nur dann brauchbare Resultate, wenn dem Indigo blos farbstoffe (Stärke, $BaSO_4$ u. s. w.) beigemengt sind. — 4. Man stellt vergleichende versuche an mit dem zu untersuchenden Material und mit reinem Indigo.

Das Färben mit Indigo geschieht in der Küpe oder nach dem sächsischen hren. Beim Färben in der Küpe wird durch Reduktionsmittel (Eisenvitriol, Opper- Zinkstaub, Zinnchlorür, hydroschwefligsaures Natrium), in alkalischer Lösung, , Natron), das Indigblau zu Indigweifs reducirt. Die Zeuge (Wolle) werden ein mehrere Male in die Küpe eingetaucht und bedecken sich dann an der Luft mit blau. — Bei der Sächsischblaufärberei werden die Zeuge in eine Lösung von disulfonsaurem Natrium eingetaucht. Das Verfahren ist einfacher als jenes der färberei, giebt aber weniger haltbare Waare.

Dibenzoylindigo $C_{30}H_{18}N_2O_4 = C_{16}H_8(C_7H_5O)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen Indigo mit überschüssigem Benzoylchlorid (SCHWARTZ, *J.* 1863, 557). — Braun, amorph. Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Wasser und Eisessig, wenig löslich in Alkohol, ziemlich in Aether. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Dibromindigo $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man stellt Bromisatinchlorid dar durch a von Bromisatin mit (1 Mol.) PCl_5 und 8—10 Thln. $POCl_3$ und giefst die Flüssigkeit e überschüssige, 5—10 procentige Lösung von HJ in Eisessig. Das Produkt wird durch chen mit Alkohol und Aether gereinigt (BAEYER, *B.* 12, 1315). — Krystallisirt aus mit Alkohol versetzten, Lösung in Phenol in kleinen, schwarzen Nädelchen. Fast lich in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$. Leicht löslich mit grüner Farbe in Vitriolöl; Erwärmen wird die Lösung blau durch Bildung einer Sulfonsäure. Kann in der reducirt werden wie Indigo. Sublimirt unter starker Verkohlung und Bildung urfarbener Dämpfe. Die Lösungen des Bromindigos zeigen das gleiche optische Ver- wie jene des Indigos.

Dinitroindigo $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man stellt aus Nitroisatin mit PCl_5 lel $POCl_3$ ein Chlorid dar und zerlegt dieses durch eine Auflösung von HJ in Eisessig ER). — Dunkel kirschrothes Pulver. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und ig; reichlich löslich in heifsem Nitrobenzol und Phenol. Die Lösungen zeigen einen hen Absorptionsstreifen wie jene des Indigos. Verpufft schwach beim Erhitzen. sich in Vitriolöl mit veilchenblauer Farbe. Wird durch Reduktionsmittel in Indigübergeführt. Mit alkoholischem Kali entsteht ein schwarzer Körper (Azoindigo?), bei der Behandlung mit Zinkstaub und Säuren, in Diamidoindigo übergeht.

Diamidoindigo $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man trägt Dinitroindigo in kochenden g ein und setzt allmählich Zinkstaub hinzu. Die farblose Lösung (von Amidoindigo) wird an uft blau; durch Zusatz von Soda wird Amidoindigo gefällt. Man löst denselben in unter Salzsäure und fällt mit Natriumacetat (BAEYER). — Tief dunkelblaue Flocken, im Trocknen fast schwarzviolett erscheinen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und , sehr leicht löslich in Eisessig mit blauer Farbe. Die Lösung zeigt einen ähn- Absorptionsstreifen wie der Indigo. Verkohlt beim Erhitzen vollständig. Giebt Zinkstaub und Essigsäure eine Küpe. Das salzsaure Salz wird durch Fällen mit Salzsäure als schwarzblauer Niederschlag erhalten, der sich in Wasser löst.

Indigomonosulfonsäure (Phönicinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure) $N_2O_2(SO_3H)$ (CRUM, *Berz. Jahresb.* 4, 189; BERZELIUS, s. *Berz. Jahresb.* 4, 190; 2). *Darstellung.* Man behandelt 1 Thl. Indigo mit 8—10 Thln. Vitriolöl, lässt das t abtropfen und wäscht es mit salzsäurehaltigem Wasser (DUMAS, *A.* 48, 340). — Man . Thl. Indigo mit 20 Thln. Vitriolöl an, lässt stehen, bis ein Tropfen der Lösung Wasser färbt und fällt dann mit Wasser (HAEFFELY, *Gm.* 6, 462). — Purpurfarbig. Löslich asser mit blauer Farbe; unlöslich in verdünnten Säuren. Die Salze sind im trocknen ide roth, in Lösung blau; sie sind meist wenig löslich in Wasser und unlöslich in sungen. — $C_{16}H_9N_2SO_5.K + H_2O$. Purpurfarbene Flocken (DUMAS).

Indigodisulfonsäure (Cörulinschwefelsäure) $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$ (CRUM; BER- s; DUMAS, *A.* 22, 72). *Darstellung.* Man löst Indigo in rauchender Schwefelsäure, us der Lösung durch Wasser Indigomonosulfonsäure, filtrirt und legt in das Filtrat Wolle, r sich Indigodisulfonsäure niederschlägt. Aus der Wolle zieht man die Säure durch Ammo-

ni umcarbonat aus (BERZELIUS). Lässt man die Wolle nicht zu lange in der Schwefelsäure so schlägt sich nur die Disulfonsäure nieder (JOSS, *Berz. Jahresb.* 14, 316). — Amorphe, Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung zeig continuirliche Absorption des Spektrums (VOGEL, *B.* 11, 1365). Reduktionsmittel $SnCl_2$) entfärben die Lösung unter Bildung von Indigweifsdisulfonsäure(?). Reduktion erfolgt viel leichter in alkalischer Lösung. Oxydationsmittel erzeugen I sulfonsäure. — Die Salze sind amorph, blau, stark kupferglänzend. Die Alkalisalze sich wenig in kaltem Wasser und gar nicht in Alkohol oder Salzlösungen. Das Nat salz kommt als Indigcarmin, in Teigform, im Handel vor. — $K_2.C_{16}H_8N_2S_2O_8$. I in 140 Thln. kalten Wassers. — Ba.Ā. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, wenig in k

Nach BERZELIUS (*Gm.* 6, 435) soll bei der Auflösung von Indigo in Schwef noch eine dritte Säure — die **Indigblauunterschwefelsäure** — entstehen. Ihr A niaksalz ist in Alkohol löslich und unterscheidet sich dadurch vom Ammoniaksa Indigodisulfonsäure.

Als **Viridinschwefelsäure** (Purpurin-, Flavinschwefelsäure u. s. w.) bez BERZELIUS verschiedene Zersetzungsprodukte der Indigosulfonsäuren durch Kali Baryt.

Indigpurpurin C_8H_5NO (isomer mit Indigo und Indin). *Bildung.* Entsteht, Indigblau, beim Behandeln von Isatin mit Acetylchlorid, PCl_3 und Phosphor (BA EMMERLING, *B.* 3, 515) oder beim Behandeln von Isatinchlorid mit Zinkstaub und säure (BAEYER, *B.* 12, 459). Es unterscheidet sich durch seine Löslichkeit in A u. s. w. von Indigblau. — Gleicht dem Indigblau. Krystallisirt aus $CHCl_3$ in N Sublimirt leichter als Indigo in feinen, röthlichen Nadeln. Die Lösungen zeig vom Indigblau verschiedenes Absorptionsspektrum. Unlöslich in Wasser, löslich in Al Aether, $CHCl_3$, Benzol; leicht löslich in Eisessig. Giebt eine Küpe. Ist gegen (tionsmittel beständiger als Indigblau. SCHUNCK (*B.* 12, 1220) hält das Indigpu für identisch mit dem Indigrubin (s. Indikan).

Dibromindigpurpurin. *Bildung.* Entsteht in sehr geringer Menge, neben D indigo, beim Reduciren von Bromisatinchlorid mit HJ (BAEYER, *B.* 12, 1315). - sich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in dunklen Nadeln.

Dinitroindigpurpurin. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Nitro beim Behandeln von Nitroisatinchlorid mit HJ (BAEYER). — Löst sich mit ziege Farbe in Alkohol.

Indirubin $C_{16}H_{10}N_2O_2$. *Bildung.* Durch Versetzen der Lösung von Indoxyl C und Isatin $C_8H_5NO_2$ in Alkohol mit Soda (BAEYER, *B.* 14, 1745). $C_8H_7NO_2 + C_8$ $= C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2O$. — Braunrothe, metallglänzende Nadeln.

Bromindirubin $C_{16}H_9BrN_2O_2$. *Bildung.* Aus Bromisatin, Indoxyl und (BAEYER). — Gleicht dem Indirubin.

Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$ oder $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH):CH.NH\\NH.CH:C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (? BAWIN, *Ж.* 13, 559). *Bildung.* Beim Behandeln von Indigblau mit Reduktionsmitteln, i lischer Lösung. Die Reduktion gelingt mit Eisenvitriol und Kalk oder Natron, Opperm Natron, Glukose und Natron, hydroschwefligsaurem Natrium. Bei den Reduktion Glukose und Eisenvitriol wird ein Theil des Indigblaus zerstört, und man erhält einen Verlust (von etwa 13%) an Indigweifs (ULLGREN, *A.* 136, 96). — *Darst* Man bringt $\frac{1}{2}$ k Indigo mit der nöthigen Menge Kalk und Eisenvitriol in ein Gefäfs vo Inhalt, das man mit Wasser vollfüllt. Die klare Lösung wird nach 1—2 Tagen in gefüllte Flaschen abgezogen, diese dann mit HCl versetzt, verstöpselt und unter Wasser Die Lösung wird vom gefällten Indigweifs abgezogen und dieses im Kohlensäure- oder stoffstrome getrocknet (DUMAS, *A.* 48, 257). — Grauweifse, seideglänzende Masse. U in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verhält sich wie eine schwache Säure, aber neutral. Löst sich in Alkalien und Erden, und diese Lösungen geben mit salzen Niederschläge. Die Lösungen des Indigweifses bläuen sich rasch an de unter Bildung von Indigblau. Beim Erhitzen von Indigweifs mit $Ba(OH)_2$, Zin und Wasser auf 180° entsteht Indolin (S. 1486).

Indigweissschwefelsäure. Man erhält das Kaliumsalz, wenn man 25 g fe gut abgepresstes Indigweifs, im Wasserstoffstrome, in 25 g Kalilauge (1 : 2) löst und 1 Stunde lang mit 12—15 g $K_2S_2O_7$ schüttelt. Man giebt hierauf das gleiche V Wasser hinzu, lässt an der Luft stehen, filtrirt vom Indigblau ab, schüttelt das Filt Aether und giebt dann das sechsfache Volumen Alkohol (von 99%) hinzu. Die Lösung bleibenden Spuren Kaliumsulfat entfernt man durch $BaCl_2$ (BAUMANN, TI *B.* 13, 411; BAEYER, *B.* 12, 1600). — Die Lösung des Kaliumsalzes wird durch ve Salzsäure sofort zerlegt unter Abscheidung von Indigweifs. Bei Luftzutritt oder von Eisenchlorid erfolgt eine quantitative Fällung von Indigblau. Bei wiederholt

der wässrigen Lösung zersetzt sich das Kaliumsalz vollständig unter Abgabe von l.

.midobenzoylameisensäure $C_8H_7NO_3 = NH_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Durch n der m-Nitrobenzoylameisensäure mit Eisenvitriol und Barytwasser (CLAISEN, ›N, *B.* 12, 1946). — Prismen und Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270—280°. öslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol. Starke Säure; ihre Salze werden nicht durch Essigsäure zerlegt. Giebt zol und Schwefelsäure dieselbe Färbung wie Benzoylameisensäure. — Das Baryum-n kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, in jedem Verhältniss in heißem. — $Ag.C_8H_6NO_3$. Niederschlag; wandelt sich nach kurzem Stehen in ein Krystallpulver um. — $C_8H_7NO_3.HCl$. sliche, flache Prismen. Verbindet sich mit Platinchlorid.

midobenzoylameisensäure $C_8H_7NO_3$. Dimethylamidobenzoylameisensäure $O_3 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Eintragen ayloxalsäurechlorid in (2 Mol.) auf 100° erwärmtes Dimethylanilin (MICHLER, :DT, *B.* 10, 2081). — Kleine Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 187°. Löslich er und Alkohol, schwieriger in $CHCl_3$ und Aether. — $Na.C_{10}H_{10}NO_3$ (bei 150°). adeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 150°). Wird durch Verseifen des Aethylesters mit Barytwasser t. Blättchen.

hylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: ht unzersetzt destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Wird durch Alkalien leicht verseift.

:n $C_9H_8O_3$.

umarsäure $OH.C_6H_4.CH : CH.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Steinklee (Melilotus), in den Fahamblättern (Angrecum fragrans) (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 30). — *r.* Cumarin $C_9H_6O_2$ geht beim Erhitzen mit conc. Kalilauge in Cumarsäure über NDE, *A.* 45, 333; BLEIBTREU, *A.* 59, 183). Beim Behandeln von o-Amidoure mit salpetriger Säure (E. FISCHER, *B.* 14, 479). — *Darstellung.* Man kocht in Kolben mit sehr conc. Kalilauge ein, bis die rothgelbe Lösung schon beim schwachen vollkommen fest wird, giebt dann Wasser hinzu und fällt mit HCl. Den Niederschlag in Soda auf und entfernt beigemengtes Cumarin durch Schütteln der Lösung mit Aether. .te Cumarsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser von beigemengter Salicylsäure WENGER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 207—208° (PERKIN, *A.* 147, 232). Wenig ı kaltem Wasser, leichter in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Läßt schen Uhrgläsern sublimiren. Zerfällt bei der Destillation zum größten Theile ›rt Phenol. Wird beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure zer-st sich in verdünntem Ammoniak (und festen Alkalien) zur gelblichen Flüssigkeit, eflektirten Licht maigrün gefärbt erscheint (empfindliche Reaktion). Geht beim n mit Natriumamalgam in Hydrocumarsäure $C_9H_{10}O_3$ über (TIEMANN, HERZFELD, 36).

ze: ZWENGER. — Das Silbersalz scheidet beim Erhitzen freie Cumarsäure aus, das Zink- und Bleisalz Cumarin entwickeln. Die Säure giebt mit Eisenchlorid lben oder gelbrothen Niederschlag. — $Ba(C_9H_7O_3)_2 + H_2O$. Warzen. Leicht lös-Vasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in überschüssigem Bleiacetat. Geht :hen mit Wasser in ein gelbes, basisches Salz über. — $Ag.\bar{A}$. Sehr voluminöser lag.

hyläthersäuren $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH : CH.CO_2H$.

äure $\begin{matrix} CH_2 : C(CO_2H) \\ C_6H_4.OH \end{matrix}$ (?) (SALKOWSKI, *J.* 1877, 794). *Bildung.* Beim Erhitzen iumcumarin $C_9H_6O_2.2NaOH$ mit (1 Mol.) Jodmethyl auf 150°; wendet man über-s Jodmethyl an, so resultirt der Methylester $CH_3.C_{10}H_9O_3$ (PERKIN, *J.* 1877, . 39, 409). — Monokline Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 448). Schmelzp.: 88—89°. slich in Ligroïn und Essigsäure (von 50%), sehr leicht in Alkohol. Geht beim n die β-Säure über; ebenso beim Aussetzen der conc. alkoholischen Lösungen onne. Liefert mit Natriumamalgam Melilotmethyläthersäure. Verbindet sich mit Gegenwart von CS_2) zu α-Dibrommelilotmethyläthersäure; mit freiem Brom ent-brommelilotmethyläthersäure. Das Chlorid der α-Säure giebt mit NH_3 β-Amid. :ch Erhitzen des Methylesters mit NH_3 auf 150° wird nur das Amid der β-Säure — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinisch.

ıylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2O_2.CH_3$. Flüssig. Siedet bei 275—276° 39, 411); spec. Gew. = 1,1404 bei 15°, = 1,1277 bei 30°.

äure. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Thln.) Salicylaldehydmethyläther

$CH_3O.C_6H_4.CHO$ mit 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid auf (PERKIN, *J.* 1877, 793). Die freie α-Cumarsäure, sowie ihr Methylester, gehen bei hitzen in β-Säure, resp. β-Methylester über. — Kleine, monokline (FLETCHER) Pr (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Ziemlich löslich in Alkohol. Giebt beim Schm mit Kali Salicylsäure. Liefert mit Natriumamalgam Melilotmethyläthersäure. Verl sich mit Brom zu β-Dibrommelilotmethyläthersäure und mit überschüssigem Bro Tribrommelilotmethyläthersäure.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_2O_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Chlori β-Säure und Holzgeist; entsteht auch bei der Darstellung des Methylesters der α-Säure bei längerem Digeriren von Natriumcumarin mit Methyljodid, namentlich bei etwas schüssigem Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 411). — Dickes, stark lichtbrechende Siedep.: 293°. Spec. Gew. = 1,1486 bei 15°, = 1,1362 bei 30°.

Amid $C_{10}H_9O_2.NH_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192°.

Aethyläthersäuren $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH : CH.CO_2H$.

a. α-Säure. *Bildung.* Aus Cumarin, Natron und Aethyljodid (PERKIN, *Soc.* 412). — Stark lichtbrechende Krystalle. Schmelzp.: 103—104°. Mäfsig löslich in b Ligroïn, leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol. Wandel durch Erhitzen in die β-Säure um.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 290—291°. Spec. = 1,084 bei 15°, = 1,074 bei 30°.

b. β-Säure. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther, Natriumacetat und Essig anhydrid bei 160° (PERKIN). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. löslich in Benzol und in kochendem Alkohol, viel weniger in der Kälte.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid der und Alkohol (PERKIN). — Flüssig. Siedep.: 302—304°.

Acetcumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei meh digem, gelindem Erhitzen von 3 Thln. Salicylaldehyd mit 5 Thln. Essigsäureanhydri 4 Thln. Natriumacetat (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 284). — Nadeln (aus W Schmelzp.: 146°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in A und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Essigsäure und Cumarin. Wird beim I mit Wasser, und leichter durch verdünnte Natronlauge, in Essigsäure und Cuma zerlegt.

Cumarin $C_9H_6O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O - CO \\ CH : CH \end{matrix}\right.$. *Vorkommen.* In den Tonkabohne Samen von Dipterix odorata) (BOULLAY, BOUTRON, *Berz. Jahresb.* 7, 237); im St (Melilotus officinalis) (FONTANA, *Berz. Jahresb.* 14, 311; GUILLEMETTE, *A.* 14, 32 Kraut von Asperula odorata (Waldmeister) (KOSSMANN, *A.* 52, 387), von Anthoxa odoratum (BLEIBTREU, *A.* 59, 197); in den Fahamblättern (GOBLEY, *A.* 76, 354). - *dung.* Beim Erwärmen von Natriumsalicylaldehyd $C_7H_5O_2.Na$ mit Essigsäureanhydric KIN, *A.* 147, 230) oder einfacher durch Kochen von Salicylaldehyd mit Natriumacet Essigsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 8, 1599). $NaO.C_6H_4.CHO + (C_2H_3O)_2O = NaO.C_6H$ $CH.CO_2.C_2H_3O + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O \\ C_2H_2 \end{matrix}\right\rangle CO + Na.C_2H_3O_2 + H_2O$ (FITTIG, *Z.* 186 *A.* 153, 360). Acetylcumarsäure zerfällt beim Erhitzen in Essigsäure und Cu $C_2H_3O_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H = C_2H_4O_2 + C_9H_6O_2$ (TIEMANN, HERZFELD). — *Darst*

Fein zerschnittene Tonkabohnen werden mit dem gleichen Volumen Alkohol (von 80%) Zeit nahe zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand nochmals mit behandelt. Die alkoholischen Auszüge werden destillirt, bis der Rückstand sich zu trüb fängt, und dann das vierfache Volumen Wasser dazu gegeben. Man kocht auf und (WÖHLER, *A.* 98, 66). Ausbeute: 1,4% der Tonkabohnen. — Man verdampft den co Saft der Blätter des Riesenklees (Melilotus vulgaris) zur Extraktconsistenz und zieht das C mit Aether aus (REINSCH, *J.* 1867, 439).

— Rhombische Krystalle (aus Aether). Schm 67° (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 148); Siedep.: 290—290,5° (PERKIN, *A.* 147 Riecht gewürzhaft (Anwendung des Cumarins in der Parfümerie: zur Darstellu Waldmeisteressenz u. s. w.). Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichl heifsem, sehr leicht in Alkohol. Geht beim Kochen mit conc. Kalilauge in Cum $C_9H_8O_3$ über und zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure. von Natriumamalgam, in wässriger Lösung, in Melilotsäure $C_9H_{10}O_3$ übergeführt. man aber Natriumamalgam auf überschüssiges Cumarin, in alkoholischer Lösung, ein so entsteht Hydrocumarinsäure $C_{18}H_{18}O_6$. Verbindet sich mit Basen (R. WILLI *J.* 1876, 587). — $C_9H_6O_2.2NaOH$ (bei 120°). Zerfliefslich. Wird durch CO_2 langsam Geht bei 150° über in $C_9H_6O_2.Na_2O$. — $C_9H_6O_2.2KOH$. — $C_9H_6O_2.Ba(OH)_2$ (bei 200°). *artig; zerfliefslich.* — $C_9H_6O_2.2PbO$. Wird durch Fällen der Natronverbindung mit B

...lten. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Bleinitrat. — $C_9H_6O_2.Ag_2O$. ...ber Niederschlag.

Melilotsaures Cumarin $C_{18}H_{16}O_5 = C_9H_6O_2.C_9H_{10}O_3$. *Vorkommen.* Im Stein...e, welcher kein freies Cumarin enthält (ZWENGER, BODENBENDER, *A.* 126, 257). — ...stellung. Man kocht den fein zerschnittenen Steinklee aus, dampft ein und schüttelt den ...sen Extrakt mit Aether aus. — Tafeln oder (bei raschem Krystallisiren) Nadeln. Wenig ...lich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 128°. Wird ...s NH_3 in seine Bestandtheile zerlegt.

Cumarinchlorid $C_9H_6O_2.Cl_2$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung ...n Cumarin in Chloroform (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Honigartiger Syrup. Zerfällt beim ...hitzen für sich oder mit alkoholischem Kali in HCl und α-Chlorcumarin.

Bromid $C_9H_6O_2.Br_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von 14 Thln. Cumarin in eine ...sung von 16 Thln. Brom in CS_2 (PERKIN, *A.* 157, 116). — Schiefe Prismen (aus Al...kohol). Schmilzt bei etwa 100° unter Zersetzung. Löslich in Aether und CS_2, leicht ...lich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Wird von alkoholischem ...Kali in HBr und α-Bromcumarin gespalten.

Chlorcumarine $C_9H_5ClO_2$. 1. α-Chlorcumarin $= C_6H_4\langle {O.CO \atop C_2HCl} \rangle$ (?). *Bildung.* Durch ...hitzen oder Behandeln mit alkoholischem Kali von Cumarinchlorid; durch Erhitzen von ...marin mit PCl_5 auf 200° (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Lange, flache Nadeln (aus Alko...hol). Schmelzp.: 122—123°. Ziemlich löslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen mit ...koholischem Kali in Cumarilsäure $C_9H_6O_3$ über.

2. β-Chlorcumarin $C_6H_3Cl.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Beim Destilliren der Natriumverbindung ...s Chlorsalicylaldehyds $NaO.C_6H_3Cl.CHO$ mit Essigsäureanhydrid (BAESECKE, *A.* 154, ...). — Krystalle. Schmelzp.: 162°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht ...der Wärme. Sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol. Geht beim Kochen mit Kali...uge langsam in Chlorcumarsäure über. Unlöslich in NH_3. Die wässrige Lösung wird ...rch Eisenchlorid gelblich gefärbt.

Tetrachlorcumarin $C_9H_2Cl_4O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine ...sung von Cumarin und Jod in CCl_4 (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Kleine Nadeln (aus ...lkohol). Schmelzp.: 144—145°. Schwer löslich in Alkohol. Wird von alkoholischem ...ali in KCl und eine besondere Säure zerlegt.

Bromcumarinsäure $C_9H_7BrO_3$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_9BrO_3 = CH_3O.C_6H_4.$ ...$CBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Dibrommelilotmethyläthersäure ...$H_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2H$ mit 50procentiger Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 39, 422). — Kleine, ...nzende Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 169,5—171°. Destillirt unzersetzt. Schwer ...lich in Ligroïn, leicht in Alkohol, wenig löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich ...kaltem. 100 Thle. CS_2 lösen bei 14° 0,32 Thle. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter ...lilauge in HBr und Cumarilmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2.CO_2H$.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{11}BrO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Be...handeln von Dibrommelilotsäuredimethylat $C_2H_5O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.C_2H_5$ mit kalter, ...koholischer Kalilauge (PERKIN). — Flache, quadratische Prismen. Schmelzp.: 164°. ...stillirt unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in CS_2, ...icht in $CHCl_3$ und Alkohol. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Cumariläthyläther...säure (?) $C_2H_5.O.C_6H_4.C_2.CO_2H$.

Bromcumarine $C_9H_5BrO_2$. 1. α-Bromcumarin $C_6H_4.C_3HBrO_2$. *Bildung.* Beim ...handeln von Cumarinbromid mit alkoholischem Kali (PERKIN, *A.* 157, 118). — Pris...men. Schmelzp.: 110°. Geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Cumaril...säure über.

2. β-Bromcumarin $C_6H_3Br.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Aus Natrium-Bromsalicylaldehyd ...$H_3BrO_2.Na$ und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Flache Prismen (aus ...kohol). Schmelzp.: 160°.

Dibromcumarine $C_9H_4Br_2O_2$. 1. α-Dibromcumarin $C_6H_3Br.C_3HBrO_2$ (?). *Bil...dung.* Beim Erhitzen von Cumarin mit Brom und etwas Jod (PERKIN, *A.* 157, 117; ...1871, 178). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 183°. Destillirt fast unzersetzt. In sieden...dem Alkohol leicht löslich, in kaltem weniger als α-Monobromcumarin. Wird von ...koholischem Kali in Bromcumarilsäure $C_9H_5BrO_3$ übergeführt.

2. β-Dibromcumarin $C_6H_2Br_2.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Aus Natriumdibromsalicylaldehyd ...und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 176°. In ...lkohol schwer löslich. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt.

Nitrocumarin $C_9H_5(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Cumarin in kalter, ...chender Salpetersäure (DELALANDE, *A.* 45, 337; BLEIBTREU, *A.* 59, 191). — Feine

Nadeln. Schmelzp.: 170° (B.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser. Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. — $2C_9H_5NO_4.3PbO$. Pomeranzengelber Niederschlag, löslich in sehr viel Wasser (*B.*). — $C_9H_5NO_4.Ag_2O$. Orangefarbener Niederschlag (*B.*)

Dinitrocumarinsäure $C_9H_6(NO_2)_2O_3$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_8N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von α- oder β-Cumarinmethyläthersäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Entsteht am leichtesten und in gröſster Menge aus der β-Säure (PERKIN, *Soc.* 39, 416). — Orangebraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193°. Zersetzt sich wenig unterhalb des Schmelzpunktes. Fast unlöslich in $CHCl_3$, wenig löslich in kaltem Alkohol und kochendem Benzol.

Amidocumarin $C_9H_5(NH_2)O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrocumarin mit Essigsäure und Eisenfeile (FRAPOLLI, CHIOZZA, *A.* 95, 253). — Röthlichgelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 168—170°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in kochendem Alkohol. — $(C_9H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Cumarinsulfonsäure $C_9H_6SO_5 + 2H_2O = SO_3H.C_6H_3.C_3H_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Cumarin in rauchender Schwefelsäure (PERKIN, *Z.* 1871, 94). — Glänzende Oktaëder.

Salze: PERKIN, *Z.* 1871, 179. — $Sr(C_9H_5SO_5)_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

Cumarindisulfonsäure $C_9H_6S_2O_8 = (SO_3H)_2.C_6H_2.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cumarin mit überschüssiger Schwefelsäure (PERKIN, *Z.* 1871, 94 u. 179). — $Ba.C_9H_4S_2O_8 + H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heiſsem (Trennung der Disulfonsäure von der Monosulfonsäure).

2. p-**Cumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Aloë mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, *A.* 136, 31). Aus p-Oxybenzaldehyd — s. Acetyl-p-Cumarsäure. — *Darstellung.* Man löst Aloë in siedendem Wasser, fällt die Lösung mit Bleizucker und filtrirt nach dem Erkalten. Das Filtrat wird durch H_2SO_4 entbleit und dann 1 Stunde lang mit 2 Thln. Wasser (auf 1 Thl. Aloë) und 0,16 Thln. Schwefelsäure gekocht und dann mit Aether ausgeschüttelt. Ausbeute: 1% vom Gewicht der Aloë. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 206° (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 66). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem, sehr leicht in heiſsem Alkohol oder Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgoldbraune Färbung. Reducirt weder Silberlösung noch FEHLING'sche Lösung. Wird von Natriumamalgam in Hydro-p-Cumarsäure $C_9H_{10}O_3$ übergeführt. Liefert beim Schmelzen mit Kali oder mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259) p-Oxybenzoësäure. — Salze: HLASIWETZ. — $NH_4.C_9H_7O_3 + H_2O$. Breite, monokline Tafeln. — $Cd(C_9H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grünlichblaue Nadeln. — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd $CH_3O.C_6H_4.CHO$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 171°. Mäſsig löslich in Alkohol und heiſser Essigsäure, sehr wenig in Wasser. Zersetzt sich beim Sieden unter Entwickelung von CO_2 und Bildung des Phenoläthers $CH_3O.C_8H_7$ (?). — $Na.C_{10}H_9O_3$. Krystallinisch. — Ag.Ā. Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_{10}H_9O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (PERKIN, *Soc.* 39, 439). — Ziemlich groſse, unregelmäſsige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Siedep.: 303°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem.

Chlorid $C_{10}H_9O_2.Cl$. Schmelzp.: 50° (PERKIN).

Amid $C_{10}H_9O_2.NH_2$. Schuppige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186° (P.).

Paracumarhydrin $C_9H_8O_4$ — s. Cotoïn.

Acet-p-Cumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.C_3H_3O_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem, gelindem Sieden von (8 Thln.) Natrium-p-Oxybenzaldehyd $C_7H_5O_2.Na$ mit (5 Thln.) Natriumacetat und (20 Thln.) Essigsäureanhydrid (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 65). — Feine Nadeln (aus heiſsem Wasser). Sublimirt unzersetzt, schon vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Benzol; löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Essigsäure und p-Cumarsäure.

3. **Phenyloxyakrylsäure** (Phenylglycidsäure) $C_6H_5.\overset{O}{\overline{CH.CH}}.CO_2H$. *Bildung.* Chlor- oder Bromphenylmilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ zerfallen schon beim Uebergieſsen mit kalter, alkoholischer Kalilauge in HCl (resp. HBr) und Phenyloxyakrylsäure (GLASER, *A.* 147, 98). — Die freie Säure wird aus der conc. Lösung ihrer Salze durch starke Säuren ölig gefällt. Sie krystallisirt bei 0° in glänzenden Flitterchen, ist aber sehr unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in CO_2 und α-Toluyl-

dehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 308). Verbindet sich, in der Kälte, nicht mit HCl oder HBr. PBr_5 wirkt lebhaft ein, ohne HBr zu entwickeln (MELIKOW, *Ж.* 1, 232). — $Na.C_9H_7O_3$. Nadeln. In Alkohol viel weniger löslich als das Kaliumsalz. — K.Ā. Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen und scheidet ein Harz aus. — Ag.Ā. Niederschlag; fällt aus siedender, wässriger Lösung als krystallinisches Pulver nieder.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (GLASER). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 273° (cor. 279,5°). Wird beim Kochen mit Barytwasser zersetzt unter Bildung von $BaCO_3$.

Nitrophenyloxyakrylsäuren $C_9H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2).C_2H(OH).CO_2H$. 1. o-Säure. *Darstellung.* Durch Stehenlassen von o-Nitrophenylchlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).C_2H_2(OH)Cl.CO_2H$ mit alkoholischem Kali (BAEYER. *B.* 13, 2262). — Flache Nadeln (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen unter Entbindung von CO_2 und Bildung von Indigblau. — $Ag.C_9H_6NO_5$. Beständiger, weißer, krystallinischer Niederschlag.

2. p-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben Chlor-p-Nitrostyrol und p-Nitrophenylchlormilchsäure, durch Eintragen einer Lösung von unterchloriger Säure in eine Lösung von p-nitrozimmtsaurem Natrium (ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). — Kleine Krystalle. Wird von siedendem Wasser langsam zersetzt. Verbindet sich leicht mit HCl zu Nitrophenyl-p-Chlormilchsäure.

4. **Oxyzimmtsäure** $C_6H_5.CH:C(OH).CO_2H$. **Phenyläthersäure** (Phenoxylzimmtsäure) $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH:C(OC_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von (10 Thln.) phenoxylessigsaurem Natrium mit (8 Thln.) Benzaldehyd und (28 Thln.) Essigsäureanhydrid auf 150—160° (OGLIALORO, *J.* 1880, 875). $C_6H_5O.CH_2.CO_2H + C_6H_5.CHO = C_{15}H_{12}O_3 + H_2O$. Die entstandene Säure wird von der gleichzeitig gebildeten Zimmtsäure durch Auskochen mit Wasser befreit und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende, ziemlich große Prismen. Schmelzp.: 179—180°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. — Das Baryumsalz bildet große, durchsichtige Krystalle; die Lösung verharzt leicht beim Erwärmen. — Ag.Ā. Krystallpulver, scheidet sich aus viel heißem Wasser in kleinen Prismen aus.

5. **o-Acetylbenzoësäure** (Acetophenoncarbonsäure) $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Benzoylessig-o-Carbonsäure zerfällt beim Schmelzen oder bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2 und Acetylbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H = CO_2H.C_6H_4.CO.CH_3 + CO_2$; Phtalylessigsäure zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in CO_2 und Acetylbenzoësäure. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CO_2H + H_2O = C_9H_8O_3 + CO_2$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1554). — Breite Krystalle. Schmelzp.: 114—115°. Schmeckt süß. Liefert beim Erhitzen mit Brom und Eisessig auf 100° Brommethylenphtalyl $C_9H_5BrO_2$ und wenig eines Körpers $C_9H_6O_3$. — Das Baryum- und Bleisalz sind syrupartig und trocknen im Vacuum zu glasigen Massen ein.

Essigacetylbenzoësäureanhydrid $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_7O_2.O.C_2H_3O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Acetylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 920). — Lange, platte Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 70,5—71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn; unlöslich in Alkalien.

Trichloracetylbenzoësäure $C_9H_5Cl_3O_3 = CCl_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Chlor durch eine erwärmte Lösung von Phtalylessigsäure in verdünntem Eisessig. $C_{10}H_6O_4 + H_2O + 6Cl = C_9H_5Cl_3O_3 + CO_2 + 3HCl$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1556). — Schmelzp.: 144°. Zerfällt durch Alkalien sofort in Chloroform und Phtalsäure $C_8H_6O_4$.

Tribromacetylbenzoësäure $C_9H_5Br_3O_3 = CBr_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phtalylessigsäure mit verdünntem Eisessig und Brom (GABRIEL, MICHAEL). — Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 159,5—160°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien in Bromoform und Phtalsäure gespalten.

6. **p-Acetylbenzoësäure** $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Terephtalsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Oxypropylbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$ mit 2 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 3 Thln. H_2SO_4 und 5 Thln. H_2O (R. MEYER, *B.* 12, 1071). Man löst das Rohprodukt in NH_3 und erhält, durch Verdunsten, zunächst Krystalle von acetylbenzoësaurem Ammoniak. — Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 200°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_7O_3$. Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_9H_7O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl. — Kleine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 92°. Etwas löslich in kochendem Wasser. In Alkohol und Holzgeist viel leichter löslich als Terephtalsäuremethylester.

7. **p-Toluylcarbonsäure** $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung* Der Isoamylester entsteht b allmählichen Eintragen von (35 g) Aluminiumchlorid in ein Gemenge von (60 g) Toluol (50 g) Oxalsäureäthylesterchlorid (ROSER, *B.* 14, 1750). $C_6H_5.CH_3 + COCl.CO_2.C_5H_{11} = C$ $C_6H_4.CO.CO_2.C_5H_{11} + HCl$. — Große, flache Nadeln (aus Ligroïn). Wird bei 80° weich un bei 99° völlig geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt beim Aufbewahren. Wird von $KMnO_4$ zu p-Toluylsäure oxydirt. Versetzt man Lösung der Säure im Vitriolöl mit Benzol, so färbt sich die Lösung tiefroth dann blauviolett, durch Verdünnen mit Wasser und Verdunsten des Benzols nun ein rothes Pulver gefällt. — $Ba(C_9H_7O_3)_2$ (bei 100°). Wird aus der wäs Lösung, durch Alkohol, in sehr feinen, perlmutterglänzenden Nadeln gefällt. — Ag.Ä. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_3$.

1. **o-Propioncumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H$. **Propioncumarin** $C_{10}E$ *Bildung.* Beim Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd $C_7H_5O_2Na$ mit Propionsäureanh (PERKIN, *J.* 1875, 590). — Rhombische Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 446) (aus Alk Schmelzp.: 90°. Siedep.: 292,5° (PERKIN, *Soc.* 39, 439). Riecht wie Cumarin. W löslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in k Kalilauge. Giebt bei starkem Schmelzen mit Aetzkali Saclivlsäure; vielleicht ent dabei zuvor Propioncumarsäure. Verbindet sich mit Brom zu einer klebrigen Flüss $(C_{10}H_8O_2.Br_2\ ?)$, welche mit Alkalien wieder Propioncumarin erzeugt.

Methyläthersäuren $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. 1. *α*-Säure. *Bild* Der Methylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Natriumpropioncumarin Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 429). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (FLETC *Soc.* 39, 449). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig leicht in be Ligroïn. Liefert beim Behandeln mit H_2SO_4 oder PCl_5 Propioncumarin. Zersetzt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. — Das Baryumsalz ist amorph und in W äußerst leicht löslich.

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 274—275°; spec. = 1,1112 bei 15°, = 1,1061 bei 30°. Wandelt sich beim Destilliren nicht um in den der *β*-Säure.

2. *β*-Säure. *Bildung.* Aus Salicylaldehydmethyläther, Propionsäureanhydrid Natriumpropionat (PERKIN; vrgl. *J.* 1877, 793). — Monokline Krystalle (FLETC Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Ligroïn. L mit PCl_5 das Chlorid $C_{11}H_{11}O_2.Cl$. Wird durch H_2SO_4 polymerisirt (?). — Das Calc salz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2$ (bei 150°). Feine Nadeln, zie leicht löslich in heißem Wasser. — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid der und Holzgeist (PERKIN). — Dickes Oel. Siedep.: 286°. Spec. Gew. = 1,1279 be = 1,1136 bei 30°.

β-**Aethyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Sa aldehydäthyläther, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (PERKIN). — Zie große Tafeln oder flache Prismen. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol. — Baryumsalz bildet feine Nadeln, die sich mäßig leicht in kaltem Wasser lösen.

β-**Brompropioncumarin** $C_{10}H_7BrO_2 = C_6H_3Br.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Au von Propioncumarin in Brom oder aus Natriumbromsalicylaldehyd $C_7H_4BrO_2.Na$ und F säureanhydrid (PERKIN). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Des fast unzersetzt. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Dibrompropioncumarin $C_{10}H_6Br_2O_2 = C_6H_2Br_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Erh von Propioncumarin mit (2 Thln.) Brom und CS_2 auf 150° (PERKIN). — Krystalle. von Kali erst beim Schmelzen angegriffen.

Propioncumarinsulfonsäure $C_{10}H_7O_2(SO_3H)$. *Bildung.* Durch Auflösen Propioncumarin in rauchender Schwefelsäure (PERKIN). — $Ba(C_{10}H_7SO_5)_2 + xH_2O$. Glän Krystalle.

2. **Propion-p-Cumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{11}H$ $= CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Nat propionat und Propionsäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Rechtwinkelige T (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Zerfällt beim Sieden in CO_2 und Anethol $CH_3O.C$ C_3H_5 (?). — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$.

3. **Homocumarsäure** $CH_3.C_6H_3(OH).CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus (a-)o-Oxy-m-To aldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (?) (SCHOTTEN, *B.* 11, 787).

4. **Phenyloxycrotonsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch 50-stündiges Kochen von 1 Thl. Zimmtaldehyd mit 100—150 Thln. Wasser, 5—6 T

säure (von 12%) und 7—8 Thln. conc. Salzsäure (MATSMOTO, *B.* 8, 1145). — Nadeln. Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2 + xH_2O$. Krystalle. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem (Trennung der Phenyloxycrotonsäure von der Zimmtsäure).

5. **o-Propiophenoncarbonsäure** $CH_3.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Phtalylpropionsäure zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Alkali in CO_2 und Propiophenoncarbonsäure. $C_{11}H_8O_4 + H_2O = CO_2 + C_{10}H_{10}O_3$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1014). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 91—92°. — $Ag.C_{10}H_9O_3$. Ziemlich in Wasser lösliche, lange, feine Nadeln.

6. **Benzoylpropionsäure** $C_6H_5.CO.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Bernsteinsäureanhydrid und Benzol mit Chloraluminium (BURCKER, *Bl.* 35, 7). $C_4H_4O_3 + C_6H_6 = C_{10}H_{10}O_3$. — Blättchen. Schmelzp.: 116°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Benzol und Aether. — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2$. Nadeln.

5. Säuren $C_{11}H_{12}O_3$.

1. **o-Butyrcumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einkochen und schließlichem Schmelzen von Butyrcumarin mit Kalilauge (PERKIN, *A.* 150, 84). — Flache Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 174°. Schwer löslich in Wasser und Chloroform (Trennung von Butyrcumarin); äußerst löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$. Blassgelber Niederschlag, der bald fast weiß und krystallinisch wird.

Butyrcumarin $C_{11}H_{10}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Natriumsalicylaldehyd mit Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 147, 233). Entsteht auch beim Kochen von Butyrylsalicylaldehyd mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 150, 84). — Monokline Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 447). Schmelzp.: 70—71°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 290° (PERKIN, *Soc.* 39, 439). Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether. Riecht wie Cumarin. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

Butyrcumarmethyläthersäuren $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$. 1. α-Säure. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Behandeln von Natriumbutyrcumarin mit Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 435). — Durchsichtige, monokline Krystalle (aus Alkohol) (FLETCHER, *Soc.* 39, 451). Schmelzp.: 88°. Mäßig löslich in kochendem Ligroïn, sehr leicht in Alkohol. Liefert mit H_2SO_4 oder mit PCl_5 Butyrcumarin. — Das Baryumsalz ist sehr löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist ein Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Methylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.CH_3$. Dickes Oel. Siedep.: 282°. Spec. Gew. = 1,1044 bei 15°, = 1,0882 bei 30°. Liefert mit H_2SO_4 Butyrcumarin.

2. β-Säure. Beim Erhitzen von Salicylaldehydmethyläther mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 793). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Ligroïn. — Das Baryumsalz ist in Wasser weniger löslich als das Salz der α-Säure. — Das Silbersalz ist durchaus amorph (P., *Soc.* 39, 437).

Methylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist (PERKIN). — Dickes Oel. Siedep.: 292°. Spec. Gew. = 1,1100 bei 15°, 1,1008 bei 30°.

2. **p-Butyrcumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°.

3. **Benzylacetessigsäure** $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der **Aethylester** $C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$ entsteht bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumacetessigester (EHRLICH, *A.* 187, 12). — *Darstellung.* Wie Aethylacetessigester $C_6H_9O_3.C_2H_5$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 179). — Der Aethylester ist flüssig. Siedep.: 276°; spec. Gew. = 1,036 bei 15,5° (gegen Wasser von 16,5°) (C., B.). Wird durch sehr conc. alkoholische Kalilauge in Weingeist, CO_2 und das Keton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ zerlegt. Mit Natriumamalgam (und wässrigem Alkohol) entsteht Benzyloxybuttersäure $C_{11}H_{14}O_3$.

6. Säuren $C_{12}H_{14}O_3$.

1. **Valeriancumarsäure** $OH.C_6H_4.C_5H_8.CO_2H$. **Valeriancumarin** $C_{12}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Natriumsalicylaldehyd mit Valeriansäureanhydrid (PERKIN, *A.* 147, 235). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 301°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

2. **Methylbenzylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH_3)(C_7H_7).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester $C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$ bildet sich, wenn Benzylacetessigester mit Natriumalkoholat und dann mit Jodmethyl versetzt wird, oder aus Natriummethylacetessigester und Benzylchlorid (BISCHOFF, CONRAD, *A.* 204, 180).

Aethylester $C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 287°. Spec. Gew. = 1,046 bei 2° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt beim Erhitzen mit höchst conc. Kalilauge in Weingeist, Essigsäure und Methylbenzylessigsäure $C_{10}H_{12}O_2$.

6. Aethylbenzylacetessigsäure $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3.CO.C(C_2H_5)(C_7H_7).CO_2H$.

Aethylester $C_{13}H_{15}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzylacetessigester, Natriumalkoholat und Jodäthyl (CONRAD, *B.* 11, 1057). — Siedep.: 295—298°.

7. Pipitzahoïnsäure. *Vorkommen.* In der Wurzel von Dumerilia Humboldtia, Lessing (Mexico), die als Purgirmittel verwendet wird (WELD, *A.* 95, 188 u. *J.* 1855, 492). Wird aus der Wurzel durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol); schief-rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 100°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit intensiver Purpurfarbe. — Das Baryumsalz ist dunkel-purpurfarbig und in Wasser sehr wenig löslich. Aus den Salzen der Alkalien und Erden wird durch CO_2 die freie Säure abgeschieden. — $Pb.C_{15}H_{18}O_3$. — $Cu(C_{15}H_{19}O_3)_2$. Dunkel-grünlichbraun, amorph. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{15}H_{19}O_3$. Dunkel-purpurfarbiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

CXIII. Säuren $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. Cumarilsäure (o-Oxyphenylpropiolsäure) $C_9H_6O_3 = OH.C_6H_4.C:C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Chlor- oder α-Bromcumarin $C_9H_5BrO_2$ mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 192—193°. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Mäfsig löslich in siedendem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, schwer in CS_2 und Chloroform. Wird von Aetzkali bei 180° nicht verändert. — Die Salze sind meist unlöslich oder schwer löslich. — Das Calcium- und Baryumsalz bilden krystallinische Niederschläge. — $Ag.C_9H_5O_3$. Weifser Niederschlag.

Methyläthersäure $C_{10}H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromcumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$ mit verd. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 39, 423). — Glänzende Nadeln (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 124—126°. Mäfsig löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Aether, schwer in CS_2.

Bromcumarilsäure $C_9H_5BrO_3 = OH.C_6H_3Br.C:C.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Dibromcumarin $C_9H_4Br_2O_2$ mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Z.* 1871, 179). — Nadeln. Schmilzt über 250°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Kali auf 180°.

Methyläthersäure $C_{10}H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_3Br.C_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibrommelilotmethyläthersäure mit (50procentiger) Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 39, 419). $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br_2.CO_2H = 2HBr + CH_3O.C_6H_3Br.C_2.CO_2H$. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 168°. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, sehr wenig in kaltem.

2. Cinnamylameisensäure $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges von Bittermandelöl und Brenztraubensäure mit Salzsäure (CLAISEN, CLAPAREDE, *B.* 14, 2472). Das Amid entsteht durch Stehenlassen einer, mit conc. Salzsäure versetzten, Lösung von Cinnamylcyanid $C_9H_7O.CN$ in Eisessig (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 2124). — *Darstellung.* Ein bei 0° mit Salzsäuregas gesättigtes Gemisch gleicher Moleküle Bittermandelöl und Brenztraubensäure bleibt einige Tage stehen und wird dann mit Eiswasser versetzt. Man übersättigt hierauf vorsichtig mit Soda, lässt längere Zeit stehen und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. Sie wird dann mit HCl übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung entwässert man durch $CaCl_2$ und verdunstet sie an der Luft (CLAISEN, CLAPARÈDE). — Syrup, der im Exsiccator zur hellgelblichen, gummiartigen, in Wasser wenig löslichen Masse eintrocknet. Wird von Alkalien schon in der Kälte, allmählich in Brenztraubensäure und Bittermandelöl zerlegt. Die Salze sind meist schwer löslich oder unlöslich. — $Ag.C_{10}H_7O_3$. Schwer löslicher Niederschlag.

Amid $C_{10}H_7O_2.NH_2$. Flache Prismen und Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 129 bis 130° (CL., A.). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, löslich in

Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Löst sich in warmer, verdünnter Kalilauge, dabei in NH_3 und Zimmtamylameisensäure zerfallend.

Benzylidenacetessigsäure $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3.CO.C(:CH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der **Aethylester** $C_{11}H_9O_3.C_2H_5$ entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Benzaldehyd und Acetessigester (CLAISEN, *B.* 14, 347). $C_7H_6O + C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{11}H_9O_3.C_2H_5 + H_2O$. — Der Aethylester ist ein hellgelbliches, dickflüssiges Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 295—297°; siedet unzersetzt bei 180—183° bei 17 mm. Giebt mit Brom ein Additionsprodukt $C_{11}H_9Br_2O_3.C_2H_5$, das aus Ligroïn in feinen Prismen krystallisirt, bei 97° schmilzt und sich leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol löst, schwer in Ligroïn und Alkohol.

Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3 = C_9H_{15}.C_8H_2(CH_3)(OH).CO_2H$. *Vorkommen.* Bildet den fast einzigen Bestandtheil des Harzes in den Stämmen alter Bäume von Podocarpus cupressina var. imbricata, *Blume* (Java) (OUDEMANS, *A.* 170, 213). — *Darstellung.* Das Harz wird mit Alkohol (von 93%) ausgezogen und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass sie sich leicht trübt. Die nach einigen Stunden ausgeschiedene Säure wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt oder besser: man löst je 27 Thle. der Säure in der Lösung von 14 Thln. krystallisirter Soda, dampft ein und krystallisirt das Natriumsalz aus Wasser um. — Sehr dünne, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 187—188°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, CCl_4, CS_2 und $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +136°$. Zerfällt bei 300° in Wasser und das Anhydrid $C_{34}H_{42}O_5$, und dieses liefert bei weiterem Erhitzen CO, CO_2, Hydrocarpol $C_{10}H_{20}O$ u. a. Körper. Schwache einbasisch-zweiatomige Säure; verhält sich vielfach wie Salicylsäure. Liefert mit Salpetersäure Nitroderivate. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Methanthren $C_{15}H_{12}$. Beim Glühen des Calciumsalzes werden p-Kresol, Carpen C_9H_{14}, Hydrocarpol $C_{10}H_{20}O$ und Methanthrol $C_{15}H_{12}O$ gebildet. — $NH_4.C_{17}H_{21}O_3.C_{17}H_{22}O_3 + H_2O$. Sehr schwer lösliche Körner. Verliert bei 100° alles Ammoniak. — $Na.C_{17}H_{21}O_3 + 7H_2O$. Lange Nadeln; löslich in 3 Thln. Wasser von 21; $[\alpha]_D = +86,1°$. — $K.\bar{A} + 3H_2O$ und $4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$, $+ 8 + 9$ und $+ 15H_2O$. — $Ba.C_{17}H_{20}O_3 + 8H_2O$. — $Pb(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 4H_2O$. — $Pb.C_{17}H_{20}O_3 + H_2O$. — $Pb(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 2C_{17}H_{22}O_3 + 10H_2O$. — $Cu(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 10H_2O$. — $Cu.C_{17}H_{20}O_3 + H_2O$. — $Ag.C_{17}H_{21}O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Methylester $C_{18}H_{24}O_3 = C_{17}H_{21}O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (O.). Kleine Körner (aus Weingeist). Schmelzp.: 174°.

Aethylester $C_{19}H_{26}O_3 = C_{17}H_{21}O_3.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 143—146°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Weingeist (O.).

Acetpodocarpinsäure $C_{19}H_{24}O_4 = C_{17}H_{21}(C_2H_3O)O_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Podocarpinsäure mit Acetylchlorid (O.) — Sehr kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Erweicht bei 100°, ist aber erst bei 152° ganz geschmolzen.

Brompodocarpinäthyläthersäure $C_{19}H_{25}BrO_3 = C_{17}H_{20}Br(C_2H_5)O_3$. *Bildung.* Durch Vermischen der Lösungen von Podocarpinsäure und Brom in alkoholhaltigem Aether und Verdunsten scheidet sich das Alkoholat $C_{19}H_{25}BrO_3.C_2H_6O$ ab. Dieses bildet grofse Krystalle, welche oberhalb 80°, unter Verlust allen Alkohols, schmelzen. Sie lösen sich in $CHCl_3$ und Alkohol. — Die freie Brompodocarpinäthyläthersäure ist ein Krystallpulver, das bei 158° schmilzt und sich in Alkohol und $CHCl_3$ löst. Ihre Alkalisalze trocknen zu gallertartigen Massen ein.

Nitropodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(NO_2)O_3$. *Darstellung.* Man digerirt längere Zeit Podocarpinsäure mit einem Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,34) und 5—6 Thln. Wasser (O.). — Kleine, glänzende, unregelmäfsige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Wasser und CS_2, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol. — $(NH_4)_2.C_{17}H_{19}NO_5 + 4H_2O$. Granatrothe Oktaëder. Wird von Wasser, unter Abscheidung freier Säure, zersetzt. — $Na_2.\bar{A} + 9H_2O$. — $K_2.\bar{A} + 5\frac{1}{2}H_2O$. Rothe Nadeln mit grünem Metallreflex. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Orangerothe, feine Nadeln; kaum löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 7H_2O$. Lange, rothe Nadeln. Krystallisirt mit $3H_2O$ in kaffeebraunen, kugeligen Aggregaten. — $Ba(C_{17}H_{20}NO_5)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln; schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

Dinitropodocarpinsäure $C_{17}H_{20}(NO_2)_2O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Podocarpinsulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure (O.). — Blassgelbe, oktaëdrische Krystalle (aus wässrigem Weingeist). Schmelzp.: 203°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, ziemlich löslich in Weingeist. — $K_2.C_{17}H_{18}N_2O_7 + 5H_2O$. Dunkelcarminroth mit grünen Metallreflex; sehr löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Braunrothe Blätter, kaum löslich in Wasser und Weingeist. — $Ag_2.\bar{A} + 4H_2O$. Orangefarbene Flocken.

Amidopodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(NH_2)O_3$. *Darstellung.* Aus der Mononitrosäure mit Zinn und Salzsäure (O.). — Sehr unbeständig. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl + \frac{1}{2}H_2O$.

Podocarpinsulfonsäure $C_{17}H_{21}O_3(SO_3H) + 8H_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Podocarpinsäure mit 3 Thln. Vitriolöl auf 60° (O.). — Amorphe, wachsähnliche Masse, sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_{17}H_{20}SO_6 + 7H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 7H_2O$. Kleine, dünne Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_{17}H_{20}SO_6 + 8H_2O$. Blättchen, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{17}H_{21}SO_6)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen des zweibasischen Salzes mit Essigsäure. — Kleine Krystalle; in Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz.

Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$. *Bildung.* Entsteht, neben Methanthrol u. a. Körpern, bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium (OUDEMANS, *A.* 170, 261). — *Darstellung.* Das Destillationsprodukt wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und der nicht flüchtige Rückstand, für sich, im Vacuum destillirt. Hierbei geht zunächst Hydrocarpol und zuletzt Methanthrol über. — Aromatisch riechende, gelbe Masse von der Consistenz des Terpentins. Siedep.: 220° im Vacuum. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, CS_2, Kalilauge. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 360—400° in Carpen C_9H_{14}, p-Kresol C_7H_8O und Methanthrol. Giebt mit P_2O_5 Carpen.

Methanthrol $C_{15}H_{12}O$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Hydrocarpol. — Krystallinisch. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Aether und Kalilauge.

5. Anacardsäure $C_{22}H_{32}O_3$ (?). *Vorkommen.* In den Anacardiumfrüchten (von Anacardium occidentale L.) (STAEDELER, *A.* 63, 137). — *Darstellung.* Die von den Kernen befreiten, zerquetschten Nüsse werden mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Man löst ihn dann in 15—20 Thln. Alkohol und digerirt die Lösung mit frischgefälltem Bleioxydhydrat. Dadurch wird nur Anacardsäure gefällt, während das beigemengte flüssige Cardol gelöst bleibt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 26°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) Korksäure und Buttersäure (?). — $Ca.C_{22}H_{30}O_3 + H_2O$. Wird durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von anacardsaurem Alkali mit alkoholischem Chlorcalcium als gelatinöser oder körniger Niederschlag erhalten. — $Ba.C_{22}H_{30}O_3$ (bei 80°). Niederschlag. — $Pb.C_{22}H_{30}O_3$. Körniger Niederschlag; wird durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker, in siedenden alkoholischen Lösungen, erhalten. Beim Fällen in der Kälte entsteht ein Doppelsalz $C_2H_3O_2.Pb.C_{22}H_{31}O_3$. — $Fe_2(C_{22}H_{30}O_3)_3.Fe(OH)_3 + 3H_2O$. Dunkelbraune, harzige Fällung. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether. — $Ag.C_{22}H_{31}O_3$. Pulveriger Niederschlag.

CXIV. Säuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

Oxynaphtoësäuren $C_{11}H_8O_3 = OH.C_{10}H_6.CO_2H$.

Diese Säuren leiten sich in derselben Weise von den Naphtolen $C_{10}H_7(OH)$ ab, wie die Oxybenzoësäuren $C_7H_6O_3$ vom Phenol C_6H_6O.

1. **α-Carbonaphtolsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtol mit CO_2 und Natrium (ELLER, *A.* 152, 277; SCHAEFFER, *A.* 152, 291). — Sternförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 185—186° (S.). Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die Salze sind schwer oder unlöslich. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes eine blaue Färbung. — Das Kaliumsalz wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt.

Azosulfobenzoësäure-α-Carbonaphtolsäure $C_{18}H_{12}N_2SO_8 = SO_3H.C_6H_3(CO_2H).N_2.C_{10}H_5(OH)(CO_2H)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Diazobenzoësulfonsäure (aus m-Amidobenzoë-β-Sulfonsäure dargestellt) auf eine alkalische Lösung von α-Carbonaphtolsäure (GRIESS, *B.* 11, 2199). — Braune, bronzeglänzende, mikroskopische Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in heifsem Wasser.

2. **β-Carbonaphtolsäure.** β-Naphtol wird durch Behandeln mit CO_2 und Natrium viel schwerer in eine Säure $C_{11}H_8O_3$ umgewandelt als α-Naphtol (SCHAEFFER, 152, 292). — Aehnelt der α-Carbonaphtolsäure. Eisenchlorid bewirkt in der Lösung des Kaliumsalzes eine tintenartig violettschwarze Färbung.

3. α-(αα-)**Oxynaphtoäsäure.** *Bildung.* Durch Schmelzen von α-Naphtoë-α-Sulfonsäure mit Kali (BATTERSHALL, *A.* 168, 121; STUMPF, *A.* 188, 4). — Feine, lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 234—237°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigvioletten Niederschlag. Zerfällt beim Schmelzen mit Kalk in CO_2 und α-Naphtol. — Die Salze der Erden scheinen sich an der Luft zu oxydiren.

4. **β-(αβ-)Oxynaphtoësäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von α-Naphtoë-β-Sulfonsäure mit Kali (STUMPF, *A.* 188, 6). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser); Drusen aus Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 245—247°. Leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, leicht in Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber beim Erwärmen entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und β-Naphtol.

5. **γ-(αβ-)Oxynaphtoësäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von α-Naphtoë-γ-Sulfonsäure mit Kali (STUMPF, *A.* 188, 8). — Kleine, verästelte Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 187°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen chokoladefarbigen Niederschlag. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und β-Naphtol.

6. **α-Oxy-β-Naphtoësäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Naphtoësulfonsäure mit Kali (BATTERSHALL, *A.* 168, 125; STUMPF, *A.* 188, 11). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 210—211° (S.). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigrothen Niederschlag, der beim Kochen fast schwarz wird. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und α-Naphtol.

CXV. Säuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

Säuren $C_{14}H_{12}O_3$.

1. **Benzilsäure** (Diphenylglykolsäure) $(C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ mit alkoholischer Kalilauge (LIEBIG, *A.* 25, 25; ZININ, *A.* 31, 329). Durch Kochen von Diphenylbromessigsäure $(C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$ mit Barytwasser (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 131). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Benzil in 5 Thle., mit wenig Wasser vermischtes, schmelzendes Kali ein (E. FISCHER, *B.* 14, 326), löst die Schmelze in Wasser und fällt mit HCl. Die Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. Ist ihr viel Benzoësäure beigemengt, so behandelt man sie mit einer ungenügenden Menge Sodalösung, welche vorzugsweise die Benzilsäure löst (JENA, *A.* 155, 79). — Kleine, monokline Nadeln. Schmelzp.: 150° (JENA); in höherer Temperatur nimmt die geschmolzene Masse eine tiefrothe Farbe an. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe (charakteristisch). Schmeckt bitter. Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzilsäure auf 180° entstehen Dibenzilsäure $C_{28}H_{22}O_5$, Aethyldibenzoïn $C_{30}H_{26}O_4$, Benzophenon u. a. Körper. Benzilsäure wird von Chromsäure zu CO_2 und Benzophenon oxydirt; beim Glühen mit Natronkalk liefert sie CO_2 und Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH.OH$. Von HJ wird sie zu Diphenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_2$ reducirt. — $K.C_{14}H_{11}O_3$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (ZININ). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Krusten, leicht löslich in Wasser (JENA). Schmilzt unter heifsem Wasser; krystallirt aus Alkohol in wasserfreien Nadeln (SYMONS, ZINCKE). — $Pb.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag; schmilzt beim Erhitzen zur rothen Flüssigkeit (ZININ). — $Ag.\bar{A}$. Unbeständiger Niederschlag; entwickelt bei längerem Kochen mit Wasser Benzophenon.

Aethylester. Flüssig, nicht destillirbar (JENA).

Aethylbenzilsäure $C_{14}H_{11}(C_2H_5)O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylbenzoïn und Hydrobenzoïn, beim Erhitzen von 4 Thln. Benzoïn mit der Lösung von 1 Thl. Natrium in 15 Thln. Alkohol (von 92%) auf 150°. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei Aethyl- und Hydrobenzoïn zurückbleiben, und die wässrige Lösung mit HCl gefällt (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 96). — Hellgelbe, terpentinähnliche Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich nicht in kalter Sodalösung oder Ammoniak; löst sich leicht in alkoholischer Kalilauge, fast gar nicht in wässriger. Destillirt unzersetzt (?).

Chlorid $C_{14}H_{11}O_2.Cl$. Flüssig. Siedet gegen 270° (CAHOURS, *A.* 70, 46).

Anhydrid (Dibenzilsäure) $C_{28}H_{22}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzilsäure auf 180° (JENA, *B.* 2, 385). — Nadeln. Schmelzp.: 186°. Wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in Benzilsäure um. — Beim Erhitzen von Benzilsäure mit P_2O_5 scheint Benzil zu entstehen (JENA, *B.* 3, 416).

2. **o-Benzhydrylbenzoësäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Existirt nicht im freien Zustande. Das Anhydrid der Säure entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Benzoylbenzoësäure mit Zink und Salzsäure (ROTERING, *J.* 1875, 596).

Das **Anhydrid** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH\left\langle {O \atop C_6H_4} \right\rangle CO$ ist ein in Wasser unlösliches Pulver, das sich schwer in kaltem, leicht in heifsem absoluten Alkohol und in Aether löst und

daraus in Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 115°. Wird von Oxydationsmitteln in o-Benzoylbenzoësäure übergeführt. Unlöslich in NH_3; wird von Kali erst nach längerem Erwärmen gelöst unter Bildung von o-benzhydrylsaurem Salz. Aus der kalischen Lösung fällen Säuren wieder das Anhydrid. Beim Erhitzen des Anhydrids mit PCl_5 auf 130—140° entstehen Anthrachinon und gechlorte Anthracene. — Salze der o-Benzhydrylbenzoësäure lassen sich nur durch Behandeln des Anhydrids mit Alkalien oder Erden, in Gegenwart von Alkohol, darstellen. Von Wasser werden sie zersetzt. — $K.C_{14}H_{11}O_3$. Amorph, glasartig. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph, glasartig; löslich in Alkohol.

3. **p-Benzhydrylbenzoësäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ mit Zink und alkoholischer Salzsäure (ZINCKE, *A.* 161, 102). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 164—165°. Nicht unzersetzt flüchtig. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Toluol. Löst sich mit gelbrother Farbe in Vitriolöl. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoylbenzoësäure oxydirt; HJ oder Natriumamalgam reduciren zu Benzylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_2$.

Salze: ROTERING, *J.* 1875, 598. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen. — $Na.\bar{A}$. Blättchen. — $K.\bar{A}$. Sehr lange, feine Nadeln. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln (Z.). — $Ba.\bar{A}_2$. Lange Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser (Z.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, löslich in viel Wasser (Z.).

Methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}O_3.CH_3$. Lange Prismen. Schmelzp.: 109—110° (ROTERING).

Aethylester $C_{16}H_{16}O_3 = C_{14}H_{11}O_3.C_2H_5$. Syrup (ROTERING).

4. **Benzyloxybenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzylphenol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$ mit Natrium und CO_2 (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 440). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln.

2. Säuren $C_{15}H_{14}O_3$.

1. **Benzylkresotinsäure** $\frac{C_6H_5.CH_2}{CH_3}\!\!>\!C_6H_2\!<\!\frac{OH}{CO_2H}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzyl-p-Kresol $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$ mit CO_2 und Natrium (PATERNÒ, MAZZARA, *B.* 11, 2030). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 164—166°.

2. **Säure** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid $C_6H_5.CH_2.CH\!<\!\frac{O}{C_6H_4}\!\!>\!CO$ dieser Säure entseht beim Behandeln von o-Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1020). — Das **Anhydrid** krystallisirt aus Aetheralkohol in langen Nadeln. Schmelzp.: 56—57°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol und Aether. Unlöslich in kalten Alkalien, löslich in heifsen. Aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren das unveränderte Anhydrid gefällt.

3. **Lapachosäure.** *Vorkommen.* Im Lapacho, einem südamerikanischen Farbholze (einer Bigoniacee) (PATERNÒ, *J.* 1879, 908). — Monokline Krystalle (PANEBIANCO, *J.* 1880, 831). Giebt bei der Destillation mit Zinkstaub Naphtalin und Isobutylen und mit HNO_3 Phtalsäure. Liefert ein Monobrom- und ein Diacetylderivat.

3. Säuren $C_{16}H_{16}O_3$.

1. **Oxatolylsäure** (Dibenzylglykolsäure) $(C_6H_5.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Behandeln eines Gemenges von Dibenzylketon und KCN mit (2 Mol.) rauchender Salzsäure (SPIEGEL, *B.* 13, 2220) $(C_7H_7)_2.CO + CNH = (C_7H_7)_2C(OH).CN$. Beim Kochen von vulpinsaurem Kalium mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,05—1,15). $C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = C_{16}H_{16}O_3 + 2CO_2 + CH_4O$ (Holzgeist) (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 69). — Geradrhombische, vierseitige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157° (SPIEGEL). Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und in kochendem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2—1,3) in Oxalsäure und Toluol. $C_{16}H_{16}O_3 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_7H_8$. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von Nitrooxatolylsäure. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht ein mit Wasserdämpfen etwas flüchtiges, leicht lösliches Oel, offenbar ein Anhydrid. PCl_5 erzeugt einen Phosphorsäureester. — $Ba(C_{16}H_{15}O_3)_2 + 4H_2O$. Kleine Krystalle (aus wässrigem Alkohol), schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, kaum löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{17}H_{18}O_3 = C_{16}H_{15}O_3.CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (SPIEGEL, *B.* 14, 1687).

Aethylester $C_{18}H_{20}O_3 = C_{16}H_{15}O_3.C_2H_5$. Säulen. Schmelzp.: 45,5° (M., S.).

Phosphorsäureester $C_{16}H_{15}O_2.H_2PO_4$. *Darstellung.* Man behandelt Oxatolylsäure PCl_5 und giefst das Produkt in Wasser (SPIEGEL). — Glasglänzende, monokline Prismen Wasser). Schmelzp.: 160°.

Acetyldibenzylglykolsäure $C_{18}H_{18}O_4 = (C_7H_7)_2.C(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim [Erhi]tzen von Dibenzylglykolsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL, *B.* 14, 1688). Man [desti]llirt das überschüssige Acetanhydrid ab, kocht den Rückstand mit Soda und fällt [die] Lösung durch Säure. — Blättchen (aus Chloroform + Ligroïn). Schmelzp.: 106°.

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetyldibenzylglykolsäure auf —200° (SPIEGEL, *B.* 14, 1689). $C_{16}H_{15}(C_2H_3O)O_3 = C_{16}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$. Man krys[talli]sirt das Produkt erst aus Ligroïn + Benzol und dann aus Benzol um. — Sehr kleine [Pris]men. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, in heifsem Benzol [und] CS_2, schwer in Ligroïn. Wird schon von kalter Sodalösung in Dibenzylglykolsäure [über]geführt.

Amid $C_{16}H_{15}O_2.NH_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Dibenzyl[ket]on und KCN mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (SPIEGEL, *B.* 14, 1688). — [Lan]ge, verfilzte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 192—193°. Unlöslich in Aether. Sehr [bestä]ndig gegen Alkalien und Säuren; wird von Salzsäure erst bei 140° zu Dibenzylgly[kol]säure verseift.

Nitril $C_{16}H_{15}NO = (C_7H_7)_2.C(OH).CN$. Flache Rhomben (aus Alkohol). Wird bei [..]° flüssig. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Kalilauge in HCN und Dibenzyl[ket]on. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° NH_3 und Oxatolylsäure (SPIEGEL).

2. Säure aus Reten. *Bildung.* Entsteht, neben Retensäure $C_{16}H_{18}O_2$ und Dioxy[re]tisten, beim Behandeln von Reten $C_{18}H_{18}$ mit Chromsäuregemisch (EKSTRAND, *A.* 185, 108). *Darstellung.* Siehe Retensäure. — Blätter oder Schuppen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: [..]°. Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — Na. $_{15}H_{15}O_3$. Hellgelbe Blätter. — Ba.$\bar{A}_2$. Grofse Blätter.

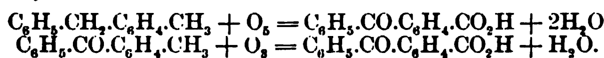
Tetrahydrocornicularsäure $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CH(OH).CH_2.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer wässrigen, möglichst neutral gehaltenen Lösung von [H]ydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$ mit Natriumamalgam (SPIEGEL, *B.* 14, 1692). — Dick[flü]ssiges Oel. Zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in das Anhydrid und Wasser.

Anhydrid $C_{17}H_{16}O_2$. Dünne, flache Nadeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: [..]—71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroïn, [unl]öslich in Wasser und Sodalösung. Wandelt sich beim Kochen mit alkoholischer Na[tron]lauge in Tetrahydrocornicularsäure um.

Cuminilsäure $C_{20}H_{24}O_3 = (C_3H_7.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen [vo]n 1 Thl. Cuminil $C_9H_{11}.CO.CO.C_9H_{11}$ in 10 Thle., mit wenig Wasser versetztes, schmel[zen]des Kali (BOESLER, *B.* 14, 326). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: [..]—120°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Giebt mit [V]itriolöl eine gelbrothe Färbung. Liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure [Cu]minsäure und ein indifferentes Oel. — $Ba(C_{20}H_{23}O_3)_2$.

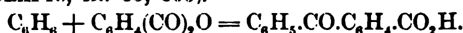
CXVI. Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

Die Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$ sind entweder Ketonsäuren oder Oxysäuren. Säuren [de]r ersten Art erhält man durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen oder Ketonen. So [lä]st sich z. B. Benzoylbenzoësäure sowohl durch Oxydation von Benzyltoluol $C_{14}H_{14}$, [wi]e von Phenyltolylketon, darstellen:



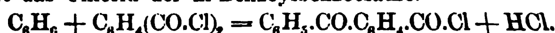
$$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3 + O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + 2H_2O$$
$$C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

[Ei]ne zweite allgemeine Bildungsweise der Ketonsäuren beruht auf der Einwirkung von [Al]uminiumchlorid auf ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 306).



$$C_6H_6 + C_6H_4(CO)_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H.$$

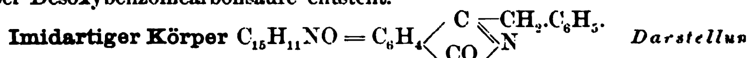
[Ei]ne analoge Reaktion ist auch mit einem Isophtalsäurederivat durchgeführt worden. [L]äst man Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzol und Isophtalsäurechlorid ein[wi]rken, so resultirt das Chlorid der m-Benzoylbenzoësäure.



$$C_6H_6 + C_6H_4(CO.Cl)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.Cl + HCl.$$

wobei Desoxybenzoïncarbonsäure entsteht.

Imidartiger Körper $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4 \langle \begin{matrix} C = CH_2.C_6H_5. \\ CO \end{matrix} \rangle N$ *Darstellun*



12 Stunden lang Desoxybenzoïncarbonsäure mit NH_3 und krystallisirt das ausg lösliche Reaktionsprodukt aus Alkohol um (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1682). Blättchen. Schmelzp.: 182—183°. Unlöslich in Wasser.

2. **p-Toluyl-o-Benzoësäure** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O(CH_3:CO:C($ *Darstellung.* Zu einem Gemisch von 100 g Phtalsäureanhydrid und 250 g Tol allmählich 150 g $AlCl_3$. Man erwärmt schliefslich und giebt, sobald die Entwick fast aufgehört hat, vorsichtig Wasser hinzu. Die freie Säure wird aus Toluol (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 505). — Kurze Nadeln (aus Toluol), durchsic (aus Toluol + Alkohol). Scheidet sich aus heifser, wässriger Lösung als mil schlag ab, der allmählich sich in Blättchen umwandelt. Verliert oberhalb 1 tallwasser und schmilzt dann bei 146°. Nicht unzersetzt destillirbar. Sehr in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton und in koch Das Natriumsalz zerfällt beim Schmelzen mit 5—6 Thln. Kali in Ben p-Toluylsäure. — Das Calciumsalz ist amorph und löslich. — $Ba.\bar{A}_2$ + Nadeln; schwer löslich. — $Cd.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen, schwer löslich in Wasser. und Nickelsalz sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und schmelzen Wasser. — Das Bleisalz krystallisirt aus Aether in langen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$ + schmale Tafeln (aus Alkohol).

Methylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O_3.CH_3$. Kurze Prismen. Schmelzp.: unter theilweiser Zersetzung (FR., CR.).

Aethylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_{15}H_{11}O_3.C_2H_5$. Dünne Tafeln. Schmelzp.: 68—(

3. **Toluylbenzoësäure** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht tolylketon $(C_7H_7)_2CO$ und Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$, bei der O Ditolylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ (WEILER, *B.* 7, 1184) oder von Ditol $CH(C_6H_4.CH_3)_2$ (O. FISCHER, *B.* 7, 1195) mit Chromsäuregemisch. — W Lösungen ihrer Salze, durch Säuren, als ein äufserst gelatinöser Nieders Krystallisirt aus Holzgeist oder Aceton in feinen Nadeln. Schmelzp.: 2 228° (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in heifsem, leicht in Holzgeist, Alkohol und Aceton, schwerer in $CHCl_3$ u $K.C_{15}H_{11}O_3$. Lange Nadeln; in Wasser viel weniger löslich als das Kaliumsa phenondicarbonsäure. — $Ag.\bar{A}$ (ADOR, CRAFTS).

). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Zersetzt sich in höherer in CO_2 und Methoxylstilben $CH_3O.C_{14}H_{11}$; ebenso, zum Theil, beim Ert Barytwasser. Wenig löslich in Wasser, mäfsig in Aether.

ornicularsäure (Diphenyloxyangelikasäure) $C_{17}H_{16}O_3$. *Bildung.* Beim er ammoniakalischen Lösung von Pulvinsäur $C_{18}H_{12}O_5$ mit Zinkstaub (SPIEGEL,)). $C_{18}H_{12}O_5 + H_4 = C_{17}H_{16}O_3 + CO_2$. Man kocht bis die Lösung durch HCl r gelb, sondern weifs gefällt wird, fällt dann die Lösung durch HCl , kocht den ersten Niederschlag mit HCl und krystallisirt ihn aus Alkohol dünne, lange Prismen (aus heifsem Wasser); Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: ht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, r in CS_2 und kochendem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt beim ErVasser und Anhydrid. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Kalilauge in Phenyl.re $C_{10}H_{10}O_4$ und Toluol. Wird von Natriumamalgam zu Tetrahydrocornireducirt. — Die Salze der Alkalien und Erden sind leicht lösliche Firnisse. — iebt das Ammoniaksalz einen krystallinischen Niederschlag. — $Ag.C_{17}H_{15}O_3$. Amorpher :.

rlester $C_{18}H_{18}O_3 = C_{17}H_{15}O_3.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J Behandeln von Pulvinsäuremethylester mit Zinkstaub und NH_3 (oder EssigDerbe, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (SP.).

drid $C_{17}H_{14}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrocornicularsäure für sich ssigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. ich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig, in heifsem Alkohol und CS_2, wenig in ılöslich in Natronlauge. Wird beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge in cularsäure übergeführt.

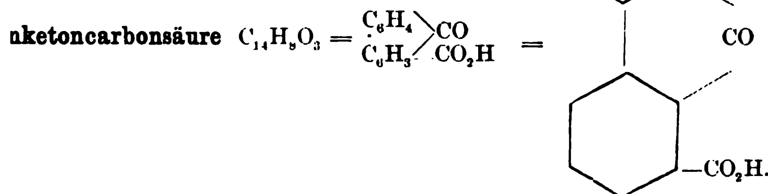
$C_{18}H_{16}O_3$.

ylbenzoësäure $(CH_3)_4.C_6H.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von n Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ (FRIEDEL, CRAFTS, — Tafeln (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°. Unlöslich in Wasser, h in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in . und Benzoësäure. Mehrere Salze der Säure schmelzen beim Erhitzen mit ösung ungenügenden Menge Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln, schwer löslich — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, viel leichter

nzylacetessigsäure $CH_3.CO.C(CH_2.C_6H_5)_2.CO_2H$. Der **Aethylester** C_2H_5. ieser Säure entsteht wenn man Benzylacetessigester $C_2H_5.C_{11}H_{11}O_3$ mit Natrium mit Benzylchlorid behandelt (EHRLICH, *A.* 187, 24). — Der Ester ist eine ziemhe, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

CXVII. Säure $C_nH_{2n-20}O_3$.

nketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_3 \end{matrix} \rangle \begin{matrix} CO \\ CO_2H \end{matrix} =$



Bei der Oxydation von Idryl $C_{15}H_{10}$ (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 149). — r. Je 100 g Idryl werden mit 600 g $K_2Cr_2O_7$ und einem kalten Gemisch von 1000 g dem fünffachen Volumen Wasser langsam erhitzt. Die abgeschiedene Säure wird Soda gelöst und daraus mit HCl gefällt. Man bindet sie an Baryt und zerlegt das rte Baryumsalz durch HCl (FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 6). — Zolllange, orange-

Beim Kochen von Oxydiphenylphtalid (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_4$) mit Natronlau und Zinkstaub (PECHMANN, *B.* 13, 1616). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelz 210°. Wird in alkalischer Lösung sehr leicht oxydirt und in Oxydiphenylphtalid zurü verwandelt. Zerfällt, mit Vitriolöl in Berührung, in Wasser und das Alkoholphenol $C_{20}H_{14}$(

3. Säure $C_{21}H_{18}O_3 = CH_3.C_6H_4.C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. Das Anhydrid dieser Sä — **Phenyltolylphtalid** $C_{21}H_{16}O_2$ — entsteht durch Eintragen von Aluminiumchlorid ein Gemenge von Essig-o-Benzoylbenzoësäureanhydrid und Toluol (PECHMANN, *B.* 14, 186 — Das Anhydrid ist unzersetzt destillirbar.

4. Säure $C_{22}H_{20}O_3 = (CH_3.C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das **Anhydrid** die Säure — **Ditolylphtalid** $C_{22}H_{18}O_2$ — wird als Nebenprodukt gewonnen bei der D stellung von p-Toluylbenzoësäure (S. 1508) aus Phtalsäureanhydrid, Toluol und Aluminii chlorid (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 405; PECHMANN).

CXIX. Säure $C_nH_{2n-26}O_3$.

Säure $C_{20}H_{12}Cl_2O_3 = O\langle{C_6H_3Cl \atop C_6H_3Cl}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von F resceïnchlorid $O(C_6H_3Cl)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf (BAEYER, *A.* 183, 21). — Kleine rhomboëderähnliche Blättchen (aus Eisessig). Schme 229—230°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heifser Essigsäure. Bleibt beim Ko mit Essigsäureanhydrid unverändert. PCl_5 giebt ein in Alkalien unlösliches Chlorid.

CXX. Säure $C_nH_{2n-30}O_3$.

Säure $C_{22}H_{14}O_3 = {C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}\rangle C(OH).CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Anhydrid $C_{22}H_{12}O_2$ di Säure entsteht beim Erhitzen von α-Naphtol mit Oxalsäure und Vitriolöl. $2C_{10}H_8$($2CO = C_{22}H_{12}O_2 + 2H_2O$ (HOENIG, *M.* 1, 251; vrgl. GRABOWSKY, *B.* 5, 725). — *D stellung.* Man erhitzt 3—4 Stunden lang 1 Thl. α-Naphtol mit 1/2 Thl. entwässerter Oxals und 1/2 Thl. Vitriolöl auf 125—130°, kocht das Produkt zunächst mit Wasser, dann mit al Alkohol aus und löst den Rückstand in $CHCl_3$. — Das **Anhydrid** (Dicarbonyldina tylen) $C_{22}H_{12}O_2$ bildet blassrosenrothe Blättchen. Unlöslich in Alkohol, Aether, Ligr schwer löslich in kochendem Eisessig und $CHCl_3$. Die Lösung in $CHCl_3$ färbt sich, Zusatz von etwas festem Aetzkali, tief sattgrün. Wird von Acetylchlorid, Essigsäureanhyd und PCl_5 nicht angegriffen. Chlor und Brom wirken substituirend.

Erhitzt man das Anhydrid längere Zeit mit überschüssigem Aetzkali auf 200°, zerl die grün gewordene Masse mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether, so krysta siren aus der ätherischen Lösung gelbgrüne Tafeln der Säure $C_{22}H_{14}O_3$, die bei 100° we werden und Wasser verlieren.

Zweifach gechlortes Anhydrid $C_{22}H_{10}Cl_2O_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten v Chlor in eine Chloroformlösung des Anhydrids (HOENIG). — Farblose monokline Tafeln.

Zweifach gebromtes Anhydrid $C_{22}H_{10}Br_2O_2$. Monokline Säulen (HOENIG).

CXXI. Säure $C_nH_{2n-34}O_3$.

Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ — siehe Benzoïn.

Säuren mit 4 Atomen Sauerstoff.

CXXII. Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

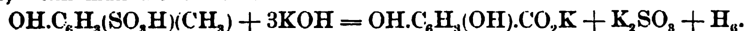
Die Säuren dieser Reihe sind einbasisch — dreiatomig. Zwei Hydroxylgrupp finden sich im Kerne, in der Seitenkette oder in beiden zugleich. Wir theilen dan

Säure ein in (zweiatomige) **Phenolsäuren**, **Glykolsäuren** und **Phenolalkoholsäuren**:


$C_6H_3(OH)_2.CO_2H$ $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. $C_6H_4(OH).CH(OH).CO_2H$

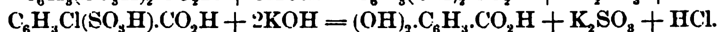
Phenolsäuren können auf verschiedene Weise dargestellt werden.

1. Aus Phenolen $C_nH_{2n-6}O$. Durch Oxydation und Einführung von OH. Beides geschieht, wenn man die Sulfonsäure des Phenols mit Kali schmilzt.

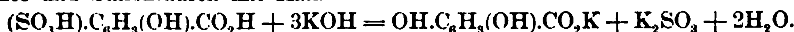

$$OH.C_6H_3(SO_3H)(CH_3) + 3KOH = OH.C_6H_3(OH).CO_2K + K_2SO_3 + H_6.$$

2. Aus den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, am einfachsten durch Schmelzen von deren Disulfonsäuren mit Kali oder auch ebenso aus den Monosulfonsäuren der substituirten Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

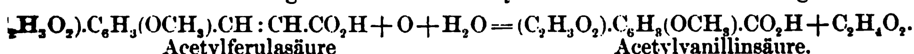

$$C_6H_3(SO_3H)_2.CO_2H + 5KOH = C_6H_3(OH)_2.CO_2K + 2K_2SO_3 + 6H.$$


$$C_6H_3Cl(SO_3H).CO_2H + 2KOH = (OH)_2.C_6H_3.CO_2H + K_2SO_3 + HCl.$$

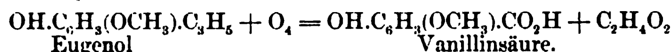
3. Aus den Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Einführung von OH, sei es durch Behandeln der zugehörigen Amidosäuren mit salpetriger Säure, oder Schmelzen der Substitutionsprodukte und Sulfonsäuren mit Kali.


$$(SO_3H).C_6H_3(OH).CO_2H + 3KOH = OH.C_6H_3(OH).CO_2K + K_2SO_3 + 2H_2O.$$

4. Aus den ungesättigten dreiatomig-einbasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ durch Behandeln mit Natriumamalgam oder bei der Oxydation mit Chamäleonlösung:


$$(C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).CH:CH.CO_2H + O + H_2O = (C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).CO_2H + C_2H_4O_2.$$
Acetylferulasäure Acetylvanillinsäure.

5. Die ungesättigten zweiatomigen Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$ geben bei der Oxydation (mit $KMnO_4$) ebenfalls diese Säuren:

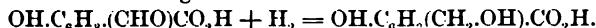

$$OH.C_6H_3(OCH_3).C_3H_5 + O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2H + C_2H_4O_2$$
Eugenol Vanillinsäure.

Die Phenolsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ sind fest, leicht löslich in Alkohol und Aether und meist auch nicht unbeträchtlich löslich in Wasser. Sie sind nicht unzersetzt destillirbar und zerfallen bei der Destillation (und ebenso beim Schmelzen mit viel Natron) in CO_2 und ein Oxyphenol. Mit Eisenchlorid geben sie größtentheils eine grüne, violette oder blaue Färbung, und zwar selbst dann, wenn keine Hydroxylgruppe neben dem Carboxyl sich befindet. In überschüssigem (festem) Alkali gelöst bräunen sich viele an der Luft. Viele von den Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ reduciren die Lösungen der edlen Metalle und alkalische Kupferlösung. Durch Behandeln mit Säurechloriden oder Säureanhydriden werden die Hydroxylgruppen gegen Säurereste ausgetauscht. Die entstandenen Verbindungen werden durch Alkalien und Vitriolöl leicht wieder in ihre Componenten zerlegt. Durch Behandeln der Säuren mit Aetzkali und Alkyljodiden führt man Alkylgruppen in den Kern ein. Die so gebildeten (mono- und di-)alkylirten Säuren sind flüchtiger als die Stammsubstanzen, lassen sich meist sublimiren und lösen sich weniger in Wasser. Sie sind auch meist beständiger, bleiben beim Kochen mit wässerigen Alkalien unverändert und verlieren das Alkyl nur beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°. Sind beide Hydroxylgruppen durch Radikale vertreten, so wird natürlich durch Eisenchlorid keine Färbung mehr hervorgerufen. Die alkylirten und acidylirten Säuren entstehen durch Oxydation von Aethern ungesättigter Oxyphenole oder ungesättigter, dreiatomiger Säuren mit $KMnO_4$ (s. oben). — Einige von den dreiatomig-einbasischen Säuren finden sich in Flechten (z. B. Orsellinsäure); sie werden zur Darstellung von Farbstoffen (Orseille) benutzt.

Von Glykolsäuren ist bis jetzt nur ein Repräsentant bekannt, die Säure


$$C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H.$$

Die Phenolalkoholsäuren sind bis jetzt nur durch Reduktion der entsprechenden Aldehydsäuren mit Natriumamalgam erhalten worden:


$$OH.C_6H_3.(CHO)CO_2H + H_2 = OH.C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H.$$

Zu den Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ gehören — der Formel nach — noch zwei besondere Gruppen von Säuren.

1. Die Additionsprodukte von Wasserstoff an die zweibasischen aromatischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Diese Säuren bilden sich offenbar dadurch, dass die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome im Kern an einer Stelle, da nämlich, wo die Carboxylgruppen sich befinden, in eine einfache Bindung übergeht. Charakteristisch für diese Säuren ist die Leichtigkeit, mit der sie den angelagerten Wasserstoff verlieren und wieder in normale Derivate der aromatischen Reihe übergehen.

2. Die Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$, welche durch Abtrennung der Elemente des W aus der Acetylessigsäure $C_4H_6O_3$ entsteht. Sie ist als eine sehr wasserstoffarme Säu Fettreihe zu betrachten und liefert, bei der Zersetzung durch Natronlauge, nur Pro der Fettreihe. Aber beim Behandeln mit Baryt scheint sie auch ein Deriva aromatischen Reihe zu bilden.

1. Säuren $C_7H_6O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2H$.

1. **Protokatechusäure** (a-o-Dioxybenzoësäure) $C_7H_6O_4 + H_2O(CO_2H:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Schmelzen mit Kali von Anissulfonsäure (MALIN, A 109), p-Kresolsulfonsäure und, in kleiner Menge, auch von o-Kresolsulfonsäure (B A. 154, 364), von m-Oxybenzoësulfonsäure, Bromanissäure, Jod-p-Oxybenzoësäure, p benzoësulfonsäure (BARTH, *A.* 159, 232), Nelkenöl (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 13 Piperinsäure (STRECKER, *A.* 118, 311), Catechin (KRAUT, DELDEN, *A.* 128, 285; M *A.* 134, 118), Hemipinsäure (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 808), von Maclurin (HLASI PFAUNDLER, *A.* 127, 357); von Harzen (meist neben p-Oxybenzoësäure): Guaja (BARTH, HLASIWETZ, *A.* 130, 346), Benzoëharz, Drachenblut (HLASIWETZ, BART 134, 277), Harz von Xanthorrhoea hastilis, Asa foetida, Opoponax, Myrrhe (HLASI BARTH, *A.* 139, 78), von Gerbstoffen, Vanillin u. s. w. Beim Behandeln von Chin mit wässrigem Brom (HESSE, *A.* 112, 52; 122, 221; FITTIG, MACALPINE, *A.* 168, $C_7H_{12}O_6 + 2Br = C_7H_6O_4 + 2HBr + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man schmilzt 3 Thle. natron bei schwacher Hitze und trägt, unter Umrühren, 1 Thl. feingepulvertes ostindische ein. Ist die Masse hell orangebraun geworden, so löst man sie in 20 Thln. heißem W säuert mit H_2SO_4 schwach an und lässt 24 Stunden kalt stehen. Dann wird filtrir Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand holt aus Wasser umkrystallisirt (STENHOUSE, *A.* 177, 188). — Zur Reinigung kann ma die wässrige Lösung der Säure mit Bleizucker fällen und das unlösliche Bleisalz dur zerlegen (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 340). — Monokline Nadeln. Schmelzp.: 199° (H WETZ); 194° (BARTH, SCHMIDT, *B.* 12, 1265). Spec. Gew. = 1,5415 bei 4° (SCH *B.* 12, 1612). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Zerfällt bei der trocknen Desti in CO_2 und Brenzkatechin o-$C_6H_4(OH)_2$ und ebenso beim Schmelzen mit Natron (B SCHREDER, *B.* 12, 1258). 1 g Säure löst sich in 53—55 ccm Wasser bei 14°; in 10—10 bei 60°; in 3,5—3,7 ccm bei 75—80° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 211). Sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether; fast unlöslich in kochendem Benzol (Trennung der katechusäure von anderen Säuren). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlori intensive blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Soda dunkelroth wir der Lösung der Salze bewirkt Eisenvitriol eine violette Färbung. Protokatech reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht die FEHLING'sche Lösung. Sie mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Leitet man Salpetrig anhydrid in eine ätherische Lösung von Protokatechusäure, so entstehen Oxa Carboxytartronsäure $C_4H_4O_7$ und daneben in kleinerer Menge Pikrinsäure, α-Dinitro (Schmelzp.: 114°), m-Nitro-p-Oxybenzoësäure und Dinitrodioxychinon $C_6H_2(N$ (GRUBER, *B.* 12, 514). — Die trockene Säure absorbirt 2 Mol. Ammoniakgas; das ge Salz $C_7H_4O_4(NH_4)_2$ entwickelt aber schon an feuchter Luft NH_3 (HESSE, *A.* 112, 5 $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Blumenkohlartige Aggregate (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127 Hält $3H_2O$ (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 349). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 5H_2O$. Krümelige K (H., PF.). Wird dieses Salz mit gesättigtem Barytwasser vermischt, so scheiden sich $Ba_3(C_7H_3O_4)_2$ (bei 130°) ab (BARTH, *A.* 142, 246). — $Pb(C_7H_5O_4)_2.2PbO$ (bei 130°). Wi der wässrigen Lösung der Säure, durch Bleizucker, als amorpher Niederschlag gefällt (STR HESSE; HLASIWETZ, BARTH). Aus der Lösung dieses Salzes in verdünnter Essigsäure kry $Pb(C_7H_5O_4)_2 + 2H_2O$ in kleinen Krystallen (STRECKER; HLASIWETZ, BARTH).

Verbindungen von Protokatechusäure mit p-Oxybenzoësäure. *Bil* Beim Schmelzen von Benzoëharz mit Aetzkali entstehen Protokatechusäure und benzoësäure. Fällt man das Säuregemenge durch Bleizucker und zerlegt den N schlag mit H_2S, so krystallisirt eine

Verbindung beider Säuren $C_7H_6O_4.C_7H_6O_3 + 2H_2O$ in kurzem Prismen. Verbindung lässt sich weder durch Krystallisation noch durch fraktionirtes Fäll Bleizucker trennen. Nur Bromwasser bewirkt eine Scheidung, insofern p-Oxybenzo zersetzt wird, und ein Niederschlag von Tribromphenol ausfällt. — Bleisalz: $Pb.C_1$ $+ 2H_2O$ (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 276).

Protokatechusäuremethylester $C_8H_8O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2.CH_3$. *Darst* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und Salzsäuregas (P. MEYER, *B.* 11, 1 Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 134,5°. Schwer löslich in Wasser, le Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid, in wässriger Lösung, dieselbe grüne Färbung wie katechusäure.

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = C_2H_5.C_7H_5O_4$. Prismen. Schmelzp.: 134° (cor.). Leicht löslich in Alkohol und besonders in Aether (HESSE, *A.* 114, 295; FITTIG, MACALPINE, *A.* 168, 113).

Protokatechu-m-Methyläthersäure (Vanillinsäure) $C_8H_8O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH)$. $C_6H_3(CO_2H : OCH_3 : OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Coniferin mit $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* 8, 512) oder von Vanillin an feuchter Luft (TIEMANN, *B.* 8, 1123). Eugenolacetat (TIEMANN, *B.* 9, 52, 419), Acetylferulasäure (TIEMANN, *B.* 9, 420), Acethoisovanillinsäure $C_{11}H_{12}O_5$ (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 202), Kresolacetat (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 59) gehen bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Acetylvanillinsäure über. Zuckervanillinsäure zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Vanillinsäure und Glukose (REIMER, TIEMANN, *B.* 8, 516). Protokatechudimethyläthersäure zerfällt beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salzsäure auf 140° in p- und m-Protokatechumethyläthersäure (TIEMANN, *B.* 8, 514). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 207° (*B.* 9, 414). 1 g Säure löst sich in 850—860 ccm Wasser von 14°, in 62—63 cc bei 75—80° und in 39—40 cc bei 95—100° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 211). Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Geruchlos (*B.* 10, 60). Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Erhitzen mit schwacher Salzsäure (gleiche Theile Säure vom spec. Gew. = 1,1 und Wasser) auf 150° in Chlormethyl und Protokatechusäure zerlegt. Diese Säure entsteht auch beim Schmelzen von Vanillinsäure mit Kali. Beim Behandeln von Vanillinsäure mit Chloroform und Kali entstehen Vanillin $C_8H_8O_3$ und Aldehydovanillinsäure $C_9H_8O_5$. In dieser Reaktion verhält sich die Vanillinsäure ganz wie p-Oxybenzoësäure, und daraus folgt, dass in der Vanillinsäure die Hydroxylgruppe in der p-Stellung sich befindet. Vanillinsaures Calcium liefert, bei der Destillation mit $Ca(OH)_2$, reines Guajacol $OH.C_6H_4.OCH_3$ und bei der Destillation mit Calciumformiat geringe Mengen Vanillin (T., *B.* 8, 1123). — Die vanillinsauren Salze sind meist leicht löslich in Wasser, nur das Bleisalz ist ein voluminöser Niederschlag. Das Silbersalz wird in krystallinischen Flocken gefällt. Es schwärzt sich sofort beim Erhitzen mit Wasser (T. *B.*, 8, 513).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Vanillinsäure mit Holzgeist und HCl (MATSMOTO, *B.* 11, 128). — Glänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 62—63°; Siedep.: 285—287°. Unzersetzt löslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 59). — Krystallinisch. Fast geruchlos. Schmelzp.: 44°; Siedep.: 291—293°. Löst sich unzersetzt in mäfsig concentrirter, kalter Kalilauge.

Protokatechu-p-Methyläthersäure (Isovanillinsäure) ($CO_2H : OH : OCH_3$ = 1:3:4). *Bildung.* Hemipinsäure zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Chlormethyl, CO_2 und Protokatechumethyläthersäure. $C_{10}H_{10}O_6 + HCl = CH_3Cl + CO_2 + C_8H_8O_4$ (FOSTER, MATTHIESSEN, *A. Spl.* 2, 378). Protokatechudimethyläthersäure spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Chlormethyl und die beiden isomeren Protokatechumethyläthersäuren (TIEMANN, *B.* 8, 514). Durch Erhitzen von (1 Mol.) Protokatechusäure mit (2 Mol.) Kali und (2 Mol.) Jodmethyl auf 150—170° entstehen die Methylester der Protokatechusäure, der Protokatechu-p-Methyläther- und Dimethyläthersäure (MATSMOTO, *B.* 11, 126); Vanillinsäuremethylester wird hierbei nicht gebildet (TIEMANN, *B.* 8, 513). Methylnorhemipinsäure spaltet sich bei der Destillation in CO_2 und Protokatechu-p-Methyläthersäure. $C_9H_8O_6 = CO_2 + C_8H_8O_4$ (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810.) — *Darstellung.* Man erhitzt 4—5 Stunden lang auf 160—170° je 2 g Veratrumsäure mit 75 ccm Salzsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,2 und 2 Thle. H_2O) und reinigt die gebildete Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser. Zur Entfernung beigemengter Veratrinsäure kocht man sie 2—3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid, giefst das Produkt in Wasser und kocht auf. Beim Erkalten krystallisirt Acetprotokatechumethyläthersäure, welche man durch verdünnte Kalilauge zerlegt (MATSMOTO, *B.* 11, 127). — Glänzende, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 250°. Löslich in 1650—1700 Thln. Wasser bei 14° und in 155—160 Thln. bei 100°; leicht löslich in Alkohol und Aether (MATSMOTO). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Protokatechudimethyläthersäure (Veratrumsäure) $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Vorkommen.* In kleiner Menge im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla) (E. MERCK, *A.* 29, 188). Wird aus den Samen durch schwefelsäurehaltigen Alkohol ausgezogen. — *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Protokatechusäure mit 1 Thl. KOH, 3 Thln. Jodmethyl nnd Holzgeist auf 140° (KÖLLE, *A.* 159, 241). Ebenso aus Protokatechu-p- oder m-Methyläthersäure. Bei der Oxydation von Eugenolmethyläther mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (GRAEBE, BORGMANN, *A.* 158, 282) oder von Kreosolmethyläther $(CH_3O)_2.C_6H_3.CH_3$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 8, 1138). Entsteht, neben Pseudaconin $C_{27}H_{41}NO_8$, beim Erhitzen von Pseudaconitin $C_{36}H_{49}NO_{12}$ (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 160) und

neben Verin, beim Erhitzen von Veratrin (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 353) mit alkoholischem Natron. — *Darstellung.* Man vertheilt 1 Thl. Eugenolmethyläther in 10—15 Thln. Wasser und lässt allmählich eine 80—90° warme Lösung von 3,5 Thln. $KMnO_4$ in 20—30 Thln. Wasser einfliefsen. Die farblose Flüssigkeit wird filtrirt, eingedampft und mit HCl gefällt (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 937). — Nadeln. Krystallisirt aus conc. Lösungen oberhalb 50° wasserfrei aus verdünnten Lösungen und unterhalb 50° mit $1H_2O$ (MATSMOTO, *B.* 11, 124; BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810). Schmelzp.: 179,5 (GRAEBE, KÖRNER, *J.* 1876, 601); 174° (MATSMOTO). Löslich in 2100—2150 Thln. Wasser von 14° und in 160—165 Thln. bei 100° (MATSMOTO). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in 2 isomere Protokatechumethyläthersäuren. Beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit HJ auf 160° entsteht nur Protokatechusäure (KÖRNER). Zerfällt beim Glühen mit BaO in CO_2 und Veratrol $C_6H_4(OCH_3)_2$ (W. MERCK, *A.* 108, 60). — $NaC_9H_9O_4 + 2H_2O$. Warzen (KÖLLE). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (KÖLLE). — $Ag.C_9H_9O_4$. Voluminöser Niederschlag (SCHRÖTTER, *A.* 29, 191). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem und daraus in Nadeln krystallisirend (GRAEBE, BORGMANN).

Methylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_9H_9O_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 58° (KÖRNER, *J.* 1876, 601); 59—60°; Siedep.: 300° (MATSMOTO, *B.* 11, 128).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4 = C_9H_9O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Veratrumsäure, Alkohol und HCl (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 942). — Nadeln. Schmelzp.: 43—44°. Siedep.: 295—296°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Protokatechudiäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Protokatechusäure mit KOH, Jodäthyl und Weingeist (KÖLLE, *A.* 159, 245). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 149°. — $K.C_{11}H_{13}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.

Protokatechumethyläthyläthersäure (Aethylvanillinsäure) $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).CO_2H(CO_2H : OCH_3 : OC_2H_5 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Vanillinäthyläther (TIEMANN, *B.* 8, 1130). Bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Eugenoläthyläther mit 2 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 5 Thln. Eisessig (WASSERMANN, *A.* 179, 379). — Nadeln. Schmelzp.: 190° (W.); 193—194° (T.). Sublimirt unzersetzt zwischen Uhrgläsern. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Aether und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoff (von 39%) auf 120—130° in CH_3J, C_2H_5J und Protokatechusäure.

Vanillinpropyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OC_3H_7).CO_2H(CO_2H : OCH_3 : OC_3H_7 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Eugenolpropyläther (CAHOURS, *A.* 28, 314). — Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Protokatechumethylenäthersäure (Piperonylsäure) $C_8H_6O_4 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *Vorkommen.* In der Paracotorinde (die an den Ufern des Flusses Mapiri in Bolivien gesammelt wird) (HESSE, JOBST, *A.* 199, 63). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Piperinsäure oder Piperonal $C_8H_6O_3$ mit Chamäleonlösung (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 40). Beim Erhitzen von Protokatechusäure mit Aetzkali und Methylenjodid entsteht Piperonylsäure und vermuthlich deren Methylenester, welcher beim Behandeln mit alkoholischem Kali Piperonylsäure liefert (FITTIG, REMSEN, *A.* 168, 94). — Krystallisirt aus heifsem Wasser, bei sehr langsamem Erkalten, in eigenthümlichen, zarten Krystallen und aus Alkohol in Nadeln. Sublimirt zwischen Uhrgläsern in Prismen. Schmelzp.: 227,5—228°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Wird von Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, und von Natriumamalgam nicht angegriffen. Salpetersäure erzeugt Nitropiperonylsäure. Bleibt beim Schmelzen mit Kali unverändert. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170° in Kohle und Protokatechusäure; ebenso durch Erhitzen mit Wasser auf 210° (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 139). Beim Erwärmen von Piperonylsäure mit (3 Mol.) PCl_5 entsteht ein nicht flüchtiges Chlorid $C_8H_4O_2Cl_2$ (?) ($= C_8H_6O_4 + 2PCl_5 - 2HCl - 2PCl_3$), welches durch kaltes Wasser rasch zerlegt wird ($C_8H_4O_2Cl_2 + H_2O = C_8H_5ClO_3 + HCl$). Erwärmt man das Chlorid mit Wasser, so tritt stürmische Entwickelung von CO_2 und Bildung von Protokatechusäure ein. $C_8H_5ClO_3 + H_2O = C_7H_6O_4 + CO_2 + HCl$ (F., R.).

Salze: FITTIG, MIELCK; JOBST, HESSE. — $Na.C_8H_5O_4 + H_2O$ (J., H.). — $K\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln (J., H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Löslich in 161 Thln. Wasser von 15° (J. H.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in siedendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Wird aus kalten Lösungen amorph gefällt. Krystallisirt aus heifser Lösung in kleinen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüner Niederschlag. Zerfällt durch kochendes Wasser in Piperonylsäure und das Salz $Cu.\bar{A}_2 + Cu(OH)_2$ (bei 120°) (J., H.). — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_5O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Piperonylsäure mit Alkohol und HCl (JOBST, HESSE). — Fruchtätherartig riechende Flüssigkeit. Destillirt unzersetzt im Wasserstoffstrome. Unlöslich in Wasser.

Protokatechuäthylenäthersäure $C_9H_8O_4 = C_2H_4.O_2.C_6H_3.CO_2H$. *Darstellung.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang auf 100° je 7 Thle. Protokatechusäure mit 9 Thln. KOH und 8 Thln. Aethylenbromid und etwas Wasser (20 Tropfen auf 7 g Protokatechusäure) (FITTIG, MACALPINE, *A.* 168, 99). — Glänzende, breite Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 133,5°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem. In jedem Verhältniss in Alkohol löslich. Beim Erwärmen der Säure mit 3 Mol. PCl_5 entsteht hauptsächlich das Chlorid $C_2H_4O_2.C_6H_3.COCl$, welches mit Wasser wieder Protokatechuäthylenäthersäure liefert. Erhitzt man aber die Säure mit dem Phosphorchlorid im Rohr auf 130°, so entsteht das Chlorid der Protokatechudichloräthylenäthersäure, welches mit kaltem Wasser in HCl und Protokatechudichloräthylenäthersäure zerfällt. $C_2H_4.O_2.C_6H_3.COCl + PCl_5 = C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.COCl + 2HCl + PCl_3$. Von kochendem Wasser wird dieses Chlorid in Protokatechusäure, HCl und Glykolsäure zerlegt. $C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.COCl + 4H_2O = C_7H_6O_4 + 3HCl + C_2H_4O_3$. — $Ba(C_9H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Große, monokline Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Durchsichtige Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 27—28° (F., M.).

Protokatechudichloräthylenäthersäure $C_9H_6Cl_2O_4 = C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Protokatechuäthylenäthersäure mit PCl_5 auf 130° (FITTIG, MACALPINE). — Die freie Säure, durch Zerlegen des Chlorides mit kaltem Wasser bereitet, wurde ihrer großen Unbeständigkeit wegen nicht völlig rein erhalten. Sie wird aus den Salzen durch Mineralsäuren ausgefällt. Schmelzp.: 118—121°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bilduug von Protokatechusäure.

Protokatechudimethyläthylenäthersäure $C_{18}H_{18}O_8 = C_2H_4.[O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H]_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Eugenoläthylenäther mit $KMnO_4$ (CAHOURS, *Bl.* 29, 270). — Amorph. Wenig löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, löslich in Aether.

Protokatechudimethylnormalpropylenäthersäure $C_{19}H_{20}O_8 = C_3H_6[O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H]_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Eugenolnormalpropylenäther mit $KMnO_4$ (CAHOURS). — Aehnelt der Aethylenverbindung.

Acetprotokatechumethyläthersäuren $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CO_2H$. 1. Acetylvanillinsäure ($CO_2H : OCH_3 : C_2H_3O_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Durch Erhitzen von Vanillinsäure mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1142). Bei der Oxydation von Eeugenolacetat, Acetylferulasäure u. s. w. (s. Vanillinsäure). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Vanillinsäure zerlegt. 2. Acetisovanillinsäure ($CO_2H : C_2H_3O_2 : OCH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Isovanillinsäure mit Essigsäureanhydrid (MATSMOTO, *B.* 11, 130). — Schuppen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 206—207°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Bromprotokatechusäure $C_7H_5BrO_4 = (OH)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Protokatechusäure mit Brom (BARTH, *A.* 142, 246). — Feine rhombische Nadeln (aus heißem Wasser). Geht beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100° in Tetrabrombrenzkatechin über.

Bromvanillinsäure $C_8H_7BrO_4 + H_2O = CH_3O.C_6H_2Br(OH).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Acetylbromvanillinsäure mit Kalilauge (MATSMOTO, *B.* 11, 138). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 192—193°. Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Acetbromvanillinsäure $C_{10}H_9BrO_5 = CH_3O.C_6H_2Br(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Bromiren von Acetylvanillinsäure (MATSMOTO). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 165—167°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Bromveratrumsäure $C_9H_9BrO_4 = (CH_3O)_2C_6H_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine wässrige Lösung von Veratrumsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 136; vrgl. KÖLLE, *A.* 159, 244). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183—184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem, leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Gallussäure $C_7H_6O_5$.

Brompiperonylsäure $C_8H_5BrO_4 = CH_2.O_2.C_6H_2Br.CO_2H$ (oder $= CHBr.O_2.C_6H_3.CO_2H$?). *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds (Brompiperonal) mit $KMnO_4$ (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 158). — Krystalle. Schmelzp.: 204—205°. Sublimirt unzersetzt.

Nitroprotokatechusäure $(OH)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. **Nitrovanillinsäure** $C_8H_7NO_6$

CO_2 und Resorcin (SENHOFER, *B.* 12, 1259). — $Ba(C_7H_5O_4)_2$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. Hält $2^1/_2H_2O$ (BRUNNER, *J.* 1879, 760).

o-Methyläthersäure (o-Methoxyl-p-Oxybenzoësäure) $C_8H_8O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2H(CO_2H : OCH_3 : OH = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Das Acetat dieser Säure bildet sich beim Versetzen einer Lösung von (15 Thln.) Acetmethoxyl-p-Oxybenzaldehyd $C_6H_3(COH)(OCH_3)(C_2H_3O_2)$ in (1000 Thln.) warmem Wasser mit einer Lösung von 7,5 Thln. $KMnO_4$ in 1000 Thln. Wasser. Durch Kochen mit Kalilauge wird hierauf die Acetylgruppe eliminirt (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2375). — Krystallisirt schwer. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Das Bleisalz ist schwer, das Silbersalz unschwer in Wasser löslich.

p-Methyläthersäure (p-Methoxylsalicylsäure) $(CO_2H : OH : OCH_3 = 1:2:4)$. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Behandeln einer Lösung von Resorcylsäure in Holzgeist mit (2 At.) Natrium und Methyljodid (TIEMANN, PARRISIUS). Das Natriumsalz bildet sich beim Erhitzen von Resorcinmethyläthernatrium im Kohlensäurestrome auf 215° (KÖRNER, BERTONI, *B.* 14, 847). $CH_3O.C_6H_4.ONa + CO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2Na$. — Glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 151,5° (K., B.); 154° (T., P.). Zerfällt bei raschem Erhitzen leicht in CO_2 und Resorcinmethyläther. Löslich in 135 Thln. Wasser bei 20° und in 40 Thln. bei 100° (K., B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. Das Blei- und Silbersalz sind schwer löslich. Mit NH_3 und $BaCl_2$ entsteht ein krystallinisches, schwer lösliches, basisches Salz.

Salze: KÖRNER, BERTONI. — $Na.C_8H_7O_4 + H_2O$. — K.Ā. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$.

Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Oxydation des correspondirenden Aldehyds mit einer (1 procentigen) Chamäleonlösung (TIEMANN, PARRISIUS). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_9H_9O_4$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln.

Diäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (1 Thl.) Resorcylaldehyddiäthyläther $C_{11}H_{14}O_3$ mit Chamäleonlösung (2 Thl. $KMnO_4$ und 200 Thle. Wasser) (TIEMANN, LEWY, *B.* 11, 2215). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 99°. Zerfällt leicht in CO_2 und Resorcin (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 999). — Das Calcium- und Baryumsalz sind schwer löslich und krystallisiren gut. — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag.

4. **Benachbarte m-Dioxybenzoësäure** $C_7H_6O_4 + H_2O(OH : CO_2H : OH = 6:1:3)$. *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m-Dioxybenzoësäure, beim Erhitzen von (1 Thl.) Resorcin mit (4 Thln.) Ammoniumcarbonat und (5 Thln.) Wasser auf 120—130° (SENHOFER, BRUNNER, *B.* 13, 2356). — Zersetzt sich beim Schmelzen (bei 148—167°) theilweise in CO_2 und Resorcin; bei stärkerem Erhitzen ist diese Spaltung eine nahezu vollständige. In Wasser leichter löslich als (a-)m-Dioxybenzoësäure. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblauviolette Färbung. Zerfällt beim Versetzen mit Bromwasser in CO_2 und Tribromresorcin, während bei der Einwirkung von Brom, in ätherischer Lösung, Mono- und Dibromdioxybenzoësäure entstehen. Beim Erhitzen mit 5 Thln. Vitriolöl auf 100° entstehen eine Sulfonsäure und ein (in Aether löslicher) schwefelhaltiger Körper, der in feinen Nadeln krystallisirt, bei 175—180° schmilzt und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Er reducirt, in der Wärme, alkalische Kupfer- und Silberlösung und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Bromdioxybenzoësäure $C_7H_5BrO_4 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *Darstellung.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von Dioxybenzoësäure und (1 Mol.) Brom, lässt den Aether in gelinder Wärme verdunsten, kocht den Rückstand mit Chloroform aus und reinigt die in Lösung gegangene Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser (ZEHENTER, *M.* 2, 480). — Feine Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 184° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Bleizucker gefällt. Zersetzt sich beim längeren Kochen mit Wasser unter Entwickelung von CO_2. — $K.C_7H_4BrO_4 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 7^1/_2H_2O$. Glänzende Krystalle, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° $5^1/_2$ H_2O; zersetzt sich bei 160°. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Grüne Tafeln. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Dibromdioxybenzöosäure $C_7H_4Br_2O_4 + H_2O = (OH)_2.C_6HBr_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von Dioxybenzoësäure mit (3 Mol.) Brom und verdunstet den Aether, entzieht dem Rückstande durch Benzol Tribromresorcin und krystallisirt das Ungelöste aus Wasser um (ZEHENTER). — Glänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und

schmilzt dann bei 214° unter Zersetzung. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Bleizucker gefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser glatt in CO_2 und β-Dibromresorcin. — $K_2.C_7H_2Br_2O_4 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$; verpufft sehr heftig beim Erhitzen. — $Ca(C_7H_3Br_2O_4)_2 + 8^1/_2H_2O$. Krusten, leicht löslich in kaltem Wasser. Verliert im Vacuum, über H_2SO_4, $6^1/_2H_2O$. — $Pb.C_7H_2Br_2O_4$. Wird durch Fällen einer heifsen, wässrigen Lösung der Säure mit Bleiacetat erhalten. Mikroskopische, baumförmig verzweigte Krystallaggregate, unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. — $Cu.C_7H_2Br_2O_4 + H_2O$. Grüner, flockiger Niederschlag, fast unlöslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_7H_3Br_2O_4$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$ dargestellt.

Dioxybenzoësulfonsäure $C_7H_6SO_7 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H).CO_2H + 2H_2O$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. entwässerte Dioxybenzoësäure mit 4—5 Thln. Vitriolöl im Wasserbade, verdünnt die Lösung mit Wasser und schüttelt sie mit Aether aus. Die wässrige Lösung wird dann mit $PbCO_3$ neutralisirt (ZEHENTER, *M.* 2, 469). — Hygroskopische Nadeln. Hält nach dem Trocknen, über H_2SO_4 im Vacuum, $2H_2O$. Zersetzt sich von 200° an. Leicht löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung, mit Chlorkalk eine hellrothe Färbung und mit Bleizucker eine Fällung. Wird von Kali erst von 320° an angegriffen. — $K_2.C_7H_4SO_7 + 3^1/_2H_2O$. Schöne Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5SO_7)_2 + H_2O$ (bei 100°). Krystallpulver. — $Ba.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Pb.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Kurze, vierseitige Prismen. — $Cu_3(C_7H_3SO_7)_2 + 5H_2O$. Wird durch anhaltendes Digeriren der Säure mit $CuCO_3$ in grünen Krusten erhalten. — $Ag_2.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Glänzende Nadelbüschel, leicht löslich in Wasser.

7. **p-Dioxybenzoësäure** (Oxysalicylsäure, Gentisinsäure) ($CO_2H:OH:OH$ = 1:2:5). *Bildung.* Beim Schmelzen von (a-)m-Jodsalicylsäure (LAUTEMANN, *A.* 120, 311; LIECHTI, *A. Spl.* 7, 144; DEMOLE, *B.* 7, 1438; GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 371) oder bequemer von (a-)m-Bromsalicylsäure mit Kali (RAKOWSKI, LEPPERT, *B.* 8, 789). Aus (a-)m-Amidosalicylsäure und salpetriger Säure (GOLDBERG). Beim Schmelzen von Gentisin mit Kali (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 175, 66). Beim Erhitzen von (1 Thl.) Hydrochinon mit 4 Thln. $KHCO_3$ und 4 Thln. Wasser auf 130°, unter Zusatz von etwas Kaliumsulfit (SENHOFER, SARLAY, *M.* 2, 448). Dem Produkte wird zunächst, durch Aether, das unangegriffene Hydrochinon entzogen. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 196—197°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Unlöslich in CS_2 (GOLDBERG), $CHCl_3$ und Benzol (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1988). Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Die freie Säure wird durch Bleizucker nicht gefällt. Reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, mit Spiegelbildung. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Hydrochinon. Hierbei tritt zuletzt ein purpurrother Dampf auf (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 180, 347). Die Lösungen der Oxysalicylsäure in Alkalien bräunen sich rasch an der Luft.

Salze: SENHOFER, SARLAY. — $Na.C_7H_5O_4 + 5^1/_2H_2O$. Grofse, flache Prismen. Verliert an der Luft allmählich $3H_2O$ und hält bei 100° noch $^1/_2H_2O$ zurück. — $K.C_7H_5O_4 + H_2O$. Grofse Prismen; leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. — $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 7H_2O$. Feine Nadeln oder grofse Prismen. — $Ba(C_7H_5O_4)_2$ (HLASIWETZ, HABERMANN). — $Pb(C_7H_5O_4)_2 + H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_7H_5O_4)_2 + 4^1/_2H_2O$. Lange Nadeln.

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. Krystallisirt. Riecht obstartig. Schmelzp.: 75° (GOLDBERG). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol.

m-Methyläthersäure (m-Methoxylsalicylsäure, α-Methylhydrochinonameisensäure) $C_8H_8O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H$ ($CO_2H:OH:OCH_3 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO_2 bei 220—225° über Hydrochinonmethyläthernatrium (KÖRNER, BERTONI, *B.* 14, 1997). $CH_3O.C_6H_4.ONa + CO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2Na$. Das Acetylderivat $CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CO_2H$ entsteht bei der Oxydation von Acet-m-Methoxylsalicylaldehyd $CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1997). Durch Natronlauge wird das Acetylderivat leicht zerlegt in Essigsäure und m-Methoxylsalicylsäure. — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 141—142°. Löslich in 667 Thln. Wasser bei 10° und in 11 Thln. bei 100° (K., B.), Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid hellblau gefärbt. — Das Natrium- und Kaliumsalz sind wasserfrei (K., B.). — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 6H_2O$. Leicht löslich in Wasser (K., B). — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz

4). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Aldehydosalicylsäure $C_8H_6O_4$ mit Natriumamal (REIMER, *B.* 11, 791). Lange Prismen (aus Aether). Sehr schwer löslich in bei Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 160° unter Gasentwickel Wird bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäuren in ein klebriges Harz verwandelt. (mit Eisenchlorid eine violette Lösung. Wird von Kaliumpermanganat zu α-Oxyisop säure $C_8H_6O_5$ oxydirt; beim Erhitzen mit Kaliumdichromatlösung wird (quantitativ) dehydosalicylsäure gebildet.

5. **o-Oxymethyl-p-Oxybenzoësäure** $OH.C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H$ ($CO_2H : CH_2 : OH$ = 2:4). *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure durch Nat amalgam (REIMER, *B.* 11, 792). — Pulver. Schmilzt nicht bei 270°. Wird weder d Eisenchlorid noch durch Vitriolöl gefärbt. — Das Calcium- und Baryumsalz sind löslich in Wasser.

6. **Oxymandelsäuren** $OH.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. a. o-Säure (Salicylglykolsä *Bildung.* Aus Salicylaldehyd, HCN und HCl (PLÖSCHL, *B.* 14, 1317). — *Darstel* Man übergiefst eine gewogene Menge KCN mit Aether, giebt den Salicylaldehyd hinzu und unter Kühlen, allmählich die entsprechende Menge rauchender Salzsäure hinzu. Die äthe Lösung wird verdunstet, der Rückstand in conc. Salzsäure eingetragen, die Lösung nach 1 mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. — Syrup. Liefert beim Abdampfen Salzsäure ein krystallinisches Anhydrid $OH.CH\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle O$. Das Calcium- und Zink krystallisiren und sind in Wasser leicht löslich.

b. p-Säure. **Methyläthersäure** $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *Bild* Das Nitril dieser Säure entsteht aus Anisaldehyd und Blausäure (TIEMANN, KÖHLER 14, 1976). — *Darstellung.* Man löst das Nitril in so viel Alkohol, dass auf Zusatz der 8fa Menge Salzsäure (gleiche Volume Wasser und Säure vom spec. Gew. = 1,1) keine Trübung tritt und kocht 6 Stunden lang, unter zeitweiligem Hinzufügen von HCl. Dann destillirt den Alkohol und freien Anisaldehyd ab, verdunstet den filtrirten Rückstand ziemlich stark schüttelt ihn mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit sehr verdünnter Sodalösung gezogen und letztere dann mit HCl und Aether behandelt. — Eisartige Gebilde kleiner deln. Schmelzp.: 93°. Verharzt allmählich an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Aet $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Wasser. — $Cu(C_9H_9O_4)_2$. Amorpher, grüner Niederschlag Ag.Ā. Weifser, amorpher Niederschlag, der sich beim Trocknen bräunt.

Amid $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch mehrstünd Stehen des Nitrils mit rauchender Salzsäure (TIEMANN, KÖHLER). — Kleine Blättchen (Alkohol). Schmelzp.: 159°. Unlöslich in Aether.

Nitril (Anisaldehydhydrocyanid) $C_9H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$. *Bil dung.* Bei der Digestion von Anisaldehyd mit (1 Mol.) 28 procentiger Blausäure; erhitzt schliefslich einige Stunden lang auf 120—125° (TIEMANN, KÖHLER). — Kryst Schmelzp.: 63°. Sehr leicht zersetzbar. Giebt mit verdünnter Salzsäure, in der Kälte, entsprechende Amid und daneben viel Harz. Verbindet sich mit NH_3 zum Nitril p-Methoxylphenylamidoessigsäure $CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CN$.

7. **Oxymandelsäure**(?) $C_8H_8O_4 + xH_2O$. *Vorkommen.* Im Harne bei akuter Le atrophie (SCHULTZEN, RIESS, *Z.* 1870, 85). — Zolllange, seideglänzende Nadeln. Verl das Krystallwasser bei 130°. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aet Entwickelt beim Glühen mit $Ca(OH)_2$ Phenol (?). — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Glänz Nadeln.

8. **Orsellinsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von canorsäure $C_{16}H_{14}O_7$ mit Kalkwasser. $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_8H_8O_4$. Beim Kochen Erythrin mit wenig Natronlauge. $C_{20}H_{22}O_{10} + 2H_2O = 2C_8H_8O_4 + C_4H_{10}O_4$ (Eryth (STENHOUSE, *A.* 68, 61). — *Darstellung.* Man erwärmt Erythrin mit Barytwasser im Wa bade so lange, bis aus der Lösung, auf Zusatz von HCl, kein gallertartiger Niederschlag m fällt. Dan wird mit HCl angesäuert (HESSE, *A.* 139, 35). — Krystallinische Massen (wässrigem Alkohol); Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt bei 176° und zerfällt hierbei u Schäumen in CO_2 und Orcin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$ (HESSE, *A.* 117, 312). Sehr leicht lö in Alkohol; löst sich in 4,5 Thln. Aether bei 20° (HESSE, *A.* 139, 36). Giebt mit Ei chlorid eine purpurviolette Färbung. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Or ebenso beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk oder Baryt. Wird von überschüssi Brom in CO_2 und Tribromorcin gespalten. Giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlö einen amorphen Niederschlag. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + xH_2O$. Kleine Prismen. Aeufserst lö in Wasser und in wässrigem Alkohol. Zersetzt sich bei 100° (STENHOUSE).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen

…norsäure (SCHUNCK, *A.* 54, 268) oder von Erythrin (STENHOUSE, *A.* 68, 75) mit …geist. — Flache Spieſse. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin mit …hol (HEEREN, *Berz. Jahresb.* 11, 279; KANE, *A.* 39, 31), Lecanorsäure (SCHUNCK, *A.* …265), Orsellinsäure oder Erythrin (STENHOUSE, *A.* 68, 64) mit Alkohol. — Dünne …chen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 132° (HESSE, *A.* 117, 314). Wenig löslich …kaltem Wasser, reichlich in heiſsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Leicht löslich …heiſser Essigsäure, in Alkalien und heiſser Sodalösung. Bildet beim Kochen mit Kalk…… eine unlösliche Verbindung. Die wässrige Lösung des Esters wird durch Bleiessig …llt.

Isoamylester $C_{13}H_{18}O_4 = C_8H_7O_4.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin … Fuselöl (STENHOUSE, *A.* 125, 356). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 76° (HESSE, … 139, 37). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Zweifach orsellinsaurer Erythrit (Erythrin) $C_{20}H_{22}O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Vor…kommen.* In verschiedenen Flechten (Roccella-Arten) (HEEREN; SCHUNCK, *A.* 64), besonders in R. Montagnei (STENHOUSE, *A.* 68, 72), R. fuciformis (*Ach.*) (HESSE, *A.* 117, 304). *Darstellung.* Man macerirt 1 Thl. Roccella fuciformis 20 Minuten lang mit Kalkmilch (10 Thle. …, 1/8 Thl. CaO), filtrirt durch einen Spitzbeutel und fällt sofort mit HCl. Die Flechte wird … zweimal mit Kalk ausgezogen, die Auszüge aber zur Extraktion neuer Mengen von Flechte …tzt (STENHOUSE, *A.* 149, 290). Das gefällte Erythrin wird in viel Wasser vertheilt und … filtrirt oder man löst es in Kalkmilch, fällt die Lösung mit CO_2, zieht den Niederschlag … Alkohol bei gelinder Wärme aus und versetzt die Lösung mit Wasser bis zu bleibender …bung (HESSE). — Mikrokrystallinische, kugelige Massen. Verliert das Krystallwasser … 100° und schmilzt dann bei 137° (HESSE). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, in … Thln. Aether bei 20° (HESSE, *A.* 139, 33), leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung …t mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid in … braunrothe übergeht. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Orsellinsäure und Pikro…thrin. Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Orsellinsäureester und Pikroerythrin. …t sich unzersetzt in Kalkmilch, die Lösung zersetzt sich aber schon bei 1—2tägigem …hen in der Kälte. Beim Kochen mit überschüssigem Kalk tritt Zerlegung in CO_2, …cin und Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ ein. $C_{20}H_{22}O_{10} + 2H_2O = 2C_7H_8O_2 + C_4H_{10}O_4 + 2CO_2$ (LAMPARTER, *A.* 134, 255). — $Pb.C_{20}H_{20}O_{10}$ (bei 150°). Wird durch Fällen einer alkoholischen …ung von Erythrin mit alkoholischer Bleiessiglösung erhalten (LAMPARTER). — $Pb_3(C_{20}H_{19}O_{10})_2$ $3H_2O$. Amorpher Niederschlag; wird durch Fällen einer Lösung von Erythrin in Magnesia … Bleizucker erhalten (HESSE). — $Pb_2.C_{20}H_{18}O_{10}$. Durch Fällen einer ammoniakalischen Ery…thrinlösung mit Bleizucker, — wendet man Bleiessig an, so fällt die Verbindung $Pb_5(C_{20}H_{17}O_{10})_2$ … (L.).

Einfach orsellinsaurer Erythrit (Pikroerythrin) $C_{12}H_{16}O_7 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin mit Wasser, Alkalien oder Erden (SCHUNCK, *A.* 61, 64; STENHOUSE, *A.* 68, 76), mit Alkoholen, besonders mit Fuselöl. $C_{20}H_{22}O_{10} + C_5H_{12}O = C_{12}H_{16}O_7$ … $C_8H_7O_4.C_5H_{11}$ (HESSE, *A.* 139, 33). — Seideglänzende Prismen. Verliert das Krystall…wasser bei 100° (HESSE). Schmelzp.: 158° (HESSE, *A.* 117, 321). Schmeckt sehr bitter. … heiſsem Wasser ausserordentlich löslich, viel weniger in kaltem. Zerfällt beim Kochen … Kalk in CO_2, Orcin und Erythrit. Bleibt beim Kochen mit absolutem Alkohol un…verändert. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung. Wird von Bleizucker, … nach Zusatz von NH_3, amorph gefällt (H., *A.* 117, 321).

β-Erythrin $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O$. *Vorkommen.* In einer verkümmerten Art von …ccella fuciformis (MENSCHUTKIN, *Bl.* 2, 424; LAMPARTER, *A.* 134, 243). — *Darstellung.* …e bei Erythrin. — Undeutlich krystallinische, kugelige Massen. Schmelzp.: 115—116° …). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim …chen mit Wasser oder Alkohol in β-Pikroerythrin und Orsellinsäure, resp. Orsellin…säureäthylester. — $Pb_2.C_{21}H_{20}O_{10}$. Gelatinöser Niederschlag; wird durch Fällen von β-Erythrin … Bleiessig erhalten (M.).

β-Pikroerythrin $C_{13}H_{18}O_6$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Kochen von Erythrin … Alkohol (MENSCHUTKIN). $C_{21}H_{24}O_{10} = C_8H_8O_4 + C_{13}H_{16}O_6$. Destillirt man den Al…kohol ab und löst den Rückstand in kochendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten …sellinsäureäthylester. — Nadeln. Aeuſserst löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich … Aether. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag; sie redu…cirt in der Wärme Silberlösung. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in CO_2, Erythrit und …rcin. $C_{13}H_{16}O_6 + 2H_2O = CO_2 + C_4H_{10}O_4 + C_8H_{10}O_2$.

Anhang. Pikrorocellin $C_{27}H_{39}N_3O_5$. *Vorkommen.* In einer Varietät von Roc…cella fuciformis (STENHOUSE, GROVES, *A.* 185, 14). — *Darstellung.* Aus der Flechte wird …erst durch Wasser und Kalk das Erythrin entfernt, dann der Rückstand bei gewöhnlicher

Temperatur getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Man destillirt den Alkohol ab, pr Rückstand ab, kocht ihn wiederholt mit kleinen Mengen starken Alkohol aus und d Benzol. Das Ungelöste wird endlich aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Prismen. Sch 192—194°. Unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn, mäfsig löslich in kochendem Alkohol in Aether und Benzol. Giebt beim Kochen mit Chromsäuregemisch Benzoësäure wickelt beim Erhitzen Ammoniak. Geht bei kurzem Erhitzen auf 220° oder besse Kochen mit HCl über in

Xanthorocellin $C_{21}H_{17}N_2O_2$. *Darstellung.* Man kocht 15 Min. lang 10 g Pikr mit 15 g Eisessig und 6 Tropfen Salzsäure (St., Gr.). — Lange, gelbe Nadeln (aus A Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in heifsem Schwefelkohlenst in Aether, mäfsig in heifsem Benzol, leicht in kochendem Weingeist. Beim Er mit Eisessig und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) entsteht ein bei 275° schme und in hexagonalen Platten krystallisirender Körper, der fast unlöslich in kalt kohol ist.

Verbindung $C_{24}H_{25}N_2O_3$. *Bildung.* Bei 3stündigem Kochen von 10 Thln. I cellin mit 3 Thln. NaOH und 180—200 Thln. Wasser, wobei gleichzeitig Ammoni weicht (Stenhouse, Groves). Das Rohprodukt wird nacheinander aus Alkohol, C wieder aus Alkohol umkrystallisirt. — Grofse Prismen. Schmelzp.: 154°. Fast u in Ligroïn, sehr wenig löslich in Aether, mäfsig löslich in kochendem Benzol. G der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäure Bittermandelöl und dann Benz

Dichlororsellinsäureäthylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_4 = C_2H_5.C_8H_5Cl_2O_4 = (OH)_2.C_6C$ $CO_2.C_2H_5$ *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von (säureester (Hesse, *A.* 117, 315). — Haarfeine, seideglänzende Prismen (aus A Aeufserst schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, löslich in Aether, löslich in NH_3, ziemlich leicht in Natronlauge. Schmelzp.: 162°.

Dibromorsellinsäure $C_8H_6Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Eintragen einer äth Bromlösung in eine ätherische Lösung von Orsellinsäure (Hesse, *A.* 139, 38). — Prismen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Schwer löslich in heifsem Wasser, l Alkohol und Aether. Entwickelt beim Kochen mit Wasser CO_2. Die alkoholische wird durch Eisenchlorid dunkelblau und durch Chlorkalk blutroth gefärbt; sie g Bleizucker einen amorphen Niederschlag. Scheidet beim Kochen mit Silberlösu Salpetersäure AgBr aus.

Methylester $C_9H_8Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.CH_3$. *Darstellung.* Durch Versetz Lösung von Orsellinsäuremethylester in Holzgeist mit Brom (Stenhouse, *A.* 125, : Flache Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{10}Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.C_2H_5$. Dünne Prismen (aus Alkohol). Scl 144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, löslich in Aet kochender Essigsäure. Löst sich in der Kälte ziemlich schwer in Alkalien, leich Wärme. Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen a Niederschlag $Pb.C_{10}H_8Br_2O_4$ (bei 100°) (Hesse, *A.* 117, 315).

Isoamylester $C_{13}H_{16}Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.C_5H_{11}$. Prismen (aus Aether). Scl 73,8°. Unlöslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und An (Hesse, *A.* 139, 40). — $C_{13}H_{16}Br_2O_4.PbO$. Wird aus der alkoholischen Lösung de durch Bleizucker, amorph gefällt.

Dibrompikroerythrin $C_{12}H_{14}Br_2O_7$. *Bildung.* Beim Versetzen einer äth Lösung von Pikroerythrin mit Brom (Hesse, *A.* 117, 322). — Blassgelber Firniss. löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eise eine purpurviolette Färbung.

Tribromorsellinsäure $C_8H_5Br_3O_4$. **Tribromerythrin** $C_{20}H_{18}Br_6O_{10}$ + I *Bildung.* Durch Behandeln von, in Aether vertheiltem, Erythrin mit Brom (H 117, 309). — Kugelige Krystallaggregate. Verliert das Krystallwasser bei 1 schmilzt dann bei 139°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid purpu von mehr Eisenchlorid braunroth gefärbt. Zersetzt sich ziemlich schnell beim mit Alkohol, unter Bildung von Dibromorsellinsäureester und gebromtem Pikro

Dijodorsellinsäuremethylester $C_9H_8J_2O_4 = C_8H_5J_2O_4.CH_3$. *Darstellun* versetzt eine kaltgesättigte, wässrige Lösung von Orsellinsäuremethylester mit einer w Lösung von Chlorjod, die überschüssiges Jod enthält (Stenhouse, *A.* 149, 295). — (aus CS_2). Löslich in Benzol, CS_2, Alkohol und siedendem Alkohol. Zersetzt s Schmelzen.

Aethylester $C_{10}H_{10}J_2O_4 = C_8H_5J_2O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Wie der Methyles house). — Kleine Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in

und siedendem Alkohol. Viel weniger löslich in kaltem Alkohol und sehr wenig in ndem Wasser. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Lecanorsäure (Diorsellinsäure) $C_{16}H_{14}O_7$. *Vorkommen.* In Flechten: Lecanora- Variolaria-Arten (SCHUNCK, *A.* 41, 158), in Evernia prunastri (ROCHLEDER, HELDT, 48, 2 — hält wahrscheinlich Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ S. 1530), in Roccella tinctoria (STENHOUSE, *A.* 68, 59), Lecanora Parella (SCHUNCK, *A.* 54, 261). — *Darstellung.* Die Flechten besten Roccella tinctoria vom Cap vert) werden mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, Rückstand in Kalkmilch gelöst, die Lösung mit H_2SO_4 gefällt und der Niederschlag aus kohol umkrystallisirt (HESSE, *A.* 139, 24). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 153° (corr.) SSE). Kaum löslich in kaltem Wasser; 1 Thl. löst sich in 2500 Thln. siedendem asser, in 15 Thln. siedendem Alkohol (von 80%) und in 150 Thln. desselben Alkohols 15,5° (SCHUNCK). Löslich in 24 Thln. Aether bei 20° (HESSE). Wird aus der Lösung Baryt nicht durch CO_2 gefällt. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine kel-purpurrothe Färbung; sie wird nicht durch alkoholische Bleizuckerlösung gefällt. t beim Kochen mit Wasser in Orsellinsäure über. $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_8H_8O_4$. m Kochen mit Alkoholen entstehen Orsellinsäureester. Zerfällt beim Kochen mit rschüssigem Baryt in CO_2 und Orcin. Reducirt in der Hitze ammoniakalische erlösung mit Spiegelbildung. — $Ba(C_{16}H_{13}O_7)_2$. Kleine Krystalle. Löslich in heifsem ohol (STENHOUSE).

Dibromlecanorsäure $C_{16}H_{12}Br_2O_7$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen anorsäurelösung mit einer ätherischen Bromlösung (HESSE, *A.* 139, 28). — Kleine smen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (cor.). Unlöslich in Wasser; in Alkohol und her schwerer löslich als Lecanorsäure. Die alkoholische Lösung wird durch Eisen- orid purpurviolett gefärbt. Beim Kochen mit Baryt entstehen Brombaryum, $BaCO_3$...

Tetrabromlecanorsäure $C_{16}H_{10}Br_4O_7$. *Bildung.* Durch Versetzen einer ätherischen anorsäurelösung mit überschüssigem Brom (HESSE). — Blassgelbe Prismen (aus Alkohol). melzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird rch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Gyrophorsäure (Lecanorsäure?) $C_{36}H_{36}O_{15}$. *Vorkommen.* In den Flechten rophora pustulata und Lecanora tartarea (STENHOUSE, *A.* 70, 218). — Unterscheidet sich n der Lecanorsäure durch ihre neutrale Reaktion, ihre Unlöslichkeit in kaltem wässrigen moniak und ihre geringe Löslichkeit in Aether. In kochendem Weingeist ist sie viel niger löslich als Lecanorsäure. Beim Kochen mit Alkohol liefert sie aber Orsellin- ureester und beim Kochen mit Baryt zerfällt sie in CO_2 und Orcin.

9. **Paraorsellinsäure** $C_8H_8O_4 + H_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Orcin mit moniumcarbonat auf 130° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* 1, 236); beim Erhitzen von einkalium $C_7H_7O_2.K$ im Kohlensäurestrome auf 230—260° (SCHWARZ, *B.* 13, 1643). — ine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 151°. Löslich in 0 Thln. kalten Wassers, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit senchlorid eine blaue Färbung. Wenig beständig; entwickelt schon beim Kochen mit asser CO_2 und zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Orcin. Die wässrige Lösung ird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig, gefällt. — $K.C_8H_7O_4$. Lange adeln, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 6H_2O$. Vier- tige Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_8H_5O_4)_2 + 8H_2O$. Wird durch Fällen des ein- schen Salzes mit Barytwasser, in der Kälte, als Krystallpulver erhalten. — $Cu(C_8H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_7O_4$. Fast unlöslicher ederschlag.

10. **Berberinsäure** $C_8H_8O_4 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben einer Säure $C_9H_8O_5$, im Schmelzen von Berberin mit Aetzkali. Aether nimmt aus dem Säuregemenge nur rberinsäure auf (HLASIWETZ, GILM, *J.* 1864, 407). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, ether und warmem Wasser. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blaugrün d dann auf Zusatz von weinsaurem Ammoniak blutroth. Reducirt, in der Wärme, LING'sche Lösung und Silberlösung. Die Säure wird durch Bleizucker gefällt.

11. **Dehydracetsäure**



Bildung. Bei der Zersetzung von cetessigäther in der Hitze. $2CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_8H_8O_4 + 2C_2H_5.OH$ (GEUTHER, 1866, 8). — *Darstellung.* Man leitet, unter Dunkelrothgluth, die Dämpfe von Acetessig- her durch eine mit Bimsstein gefüllte eiserne Röhre. Das überdestillirte Produkt wird aus asser umkrystallisirt (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 324). — Nadeln oder Tafeln des rhom- chen Systems. Schmelzp.: 108,5—109°; Siedep.: 269,9° (cor.) (G.). 1 Thl. löst sich in 0 Thln. Wasser bei 6°; leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kochendem kohol, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe,

im concentrirten Zustande orangerothe Färbung (O., P.). Löst sich unzersetzt in h conc. Mineralsäuren, zerfällt aber beim Kochen mit conc. Natronlauge in CO_2, Aceto Essigsäure. $C_8H_8O_4 + 3H_2O = CO_2 + C_3H_6O + 2C_2H_4O_2$ (O., P.). Beim Erhitze Barytwasser im Rohr, auf 160°, tritt hauptsächlich die gleiche Zersetzung ein, aber da entsteht eine kleine Menge eines krystallisirten Körpers, der sich ganz wie Orcin v (O., P.). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Dehydracetsäure mit Zin Salzsäure entsteht eine krystallisirbare, bei 187° schmelzende Säure (OPPENHEIM, PR *B.* 9, 1101). — $Na.C_8H_7O_4 + 2H_2O$. Lange, leichtlösliche Nadeln (G.). — $Ca.\bar{A}_2$. Dicke bische Säulen (G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln (G.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. tallinischer Niederschlag, schwer löslich in siedendem Wasser (PRECHT, *J.* 1878, 707). - Gallertartiger Niederschlag, der nach 10—20 Min. krystallinisch wird. Krystallisirt a Lösung in heißem Wasser in langen Nadeln. 100 ccm der wässrigen Lösung halten 4,704 g Salz (PRECHT).

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = C_8H_7O_4.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz u methyl (O. P., *B.* 9, 324). — Gelbe, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 91°.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. Krystallinisch. Schmelzp.: 91,6° *B.* 9, 1100).

Chlorid $C_8H_6O_2.Cl_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dehydracetsäure mit und PCl_5 (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1100). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp Nicht unzersetzt destillirbar. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Geht b hitzen mit Wasser auf 200° in Dehydracetsäure über.

Amid $C_8H_9NO_3 = C_8H_7O_3.NH_2$. *Darstellung.* Durch Abdampfen einer Lös Dehydracetsäure in wässrigem Ammoniak (O., P., *B.* 9, 1100). — Kugelförmig v Krystallnadeln. Schmelzp.: 208,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in Wasser, schwer in kaltem Wasser. Sublimirbar.

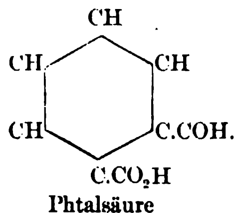
Anilid $C_{14}H_{13}NO_3 = C_8H_7O_3.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von acetsäure mit überschüssigem Anilin (O., P.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 115°. löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird beim E mit conc. Salzsäure verseift.

Chlordehydracetsäure $C_8H_7ClO_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlo Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1101). — Nadeln. Schmelzp.: 93°. Löslich in Alkohol.

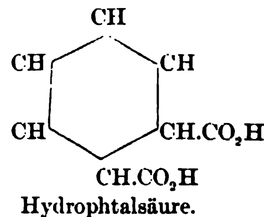
Bromdehydracetsäure $C_8H_7BrO_4$. Gelbliche Krystallkörner. Schmelzp (O., P.).

II. Zweibasische Säuren.

1. **Hydrophtalsäure** $C_6H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln einer von 1 Thl. Phtalsäure in 8 Thln. Wasser und 1 Thl. krystallisirter Soda mit N amalgam. Die Einwirkung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit m zucker einen, in Essigsäure völlig löslichen, Niederschlag liefert. Dann wird nah HCl neutralisirt, das gefällte Harz abfiltrirt und das Filtrat mit HCl ausgefällt (G BORN, *A.* 142, 334). — Monokline Tafeln. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,9 100 Thle. kochendes Wasser lösen 7,3 Thle. Säure. Ziemlich leicht löslich in schwerer in Aether. Schmilzt oberhalb 200° unter Bildung von Phtalsäurea Wird von verdünnter Salpetersäure oder von Chromsäuregemisch zu Benzoësä Phtalsäure oxydirt. Liefert beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure, Wasserst Kohlensäure; beim Glühen mit Natronkalk werden Benzol, CO_2 und Wasserstoff Brom spaltet die Hydrophtalsäure in Benzoësäure, CO_2 (und HBr). Beim E mit Vitriolöl entstehen Benzoësäure und Phtalsäure; gleichzeitig entweichen CO u PCl_5 erzeugt Benzoylchlorid. $C_8H_8O_4 + 2PCl_5 = C_7H_5OCl + 2POCl_3 + CO + 3HC$ Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Hydrophtalsäure wird Benz äthylester gebildet. Alle Reaktionen der Hydrophtalsäure erklären sich, wenn nimmt, dass die in das Molekül der Phtalsäure eintretenden Wasserstoffatome sic die Carboxylgruppen lagern.



Phtalsäure



Hydrophtalsäure.

Erhitzen von Hydrophtalsäure mit Isobutylalkohol beobachtete MENSCHUTKIN)), dass die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung bei dieser Säure groſs ist .nd auch der Grenzwerth der Esterbildung sehr hoch liegt (= 73,44). Die säure enthält also nicht beide Carboxyle an tertiär gebundenem Kohlen- Carboxyle müssen beide Male an sekundär gebundenen Kohlenstoffatomen r einmal an primär und einmal an tertiär gebundenem Kohlenstoff.

$O_4)_2$ (bei 110°). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; — $Ca.C_8H_8O_4$ Undeutliche Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + H_2O$. alle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol; — $Ba.C_8H_6O_4$ (bei 125°). 100 Thle. r lösen 1,9 Thl. Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_8H_6O_4$. Krystallpulver. Kaum asser, leicht in verdünnter Essigsäure (Unterschied von phtalsaurem Blei).

)terephtalsäure $C_6H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Terephtal- $)_4$ mit Natriumamalgam, in ziemlich concentrirter, alkalischer Lösung (MOHS,). — Flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Reducirt, beim Kochen, lische Silberlösung.

$C_9H_{10}O_4$.

)kaffeesäure $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH_2.CO_2H(CH_2:OH:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* ndeln von Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ mit Natriumamalgam, in wässriger Lösung z, *A.* 142, 354). — Rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Die sung reducirt leicht FEHLING'sche Lösung und Silberlösung. Sie wird durch gefällt und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, welche auf Soda dunkelroth wird. — $Ca(C_9H_9O_4)_2$ (bei 130°) und $Ba(C_9H_9O_4)_2$ (bei 130°) mmiartig ein. Sie werden aus conc. Lösung, durch Alkohol, pulverig gefällt. — $_2$ (bei 130°). Niederschlag; entsteht beim Fällen der freien Säure mit Bleizucker.

läthersäuren $C_{10}H_{12}O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_4.CO_2H$. a. Hydroferulasäure läthersäure) $(CH_2:OCH_3:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von $OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, NAGAI, *B.* Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 89—90°. Sehr leicht löslich in ther und heiſsem Wasser, etwas schwieriger in kaltem Wasser. Das Ammoniak- nur in sehr conc. Lösung mit $CuSO_4$ einen bläulichweiſsen Niederschlag, der $_3$ mit blauer Farbe löst (Unterschied von Ferulasäure).

oisoferulasäure $(CH_2:OH:OCH_3 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln lasäure $C_9H_6O_4$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 656). — Feine chmelzp.: 146°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bleizucker, nur nach dem Zusatz von NH_3, gefällt.

)kaffeedimethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 + xH_2O = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. Durch Behandeln von Kaffeedimethyläthersäure $C_7H_6(OCH_3)_2O_2$ mit Natrium- TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 653). — Feine Nadeln (aus Wasser). Verliert das ser im Exsiccator (über H_2SO_4) und schmilzt dann bei 96—97°. Sehr leicht Vasser, Alkohol und Aether. — Bleizucker erzeugt weder in neutraler, noch in scher Lösung der Säure einen Niederschlag (Unterschied von Kaffeedimethyläthersäure). bersalz ist ein Niederschlag, der aus siedendem Wasser unzersetzt umkrystallisirt .

lenäthersäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Be- n Kaffeemethylenäthersäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam 3. 13, 758). — Lange Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 84°. -, Blei- und Kupfersalz sind in Wasser schwer löslich. — Das Silbersalz lässt sich em Wasser unzersetzt umkryallisiren.

llsäure $(OH)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H(CH_2:OH:OH = 1:2:6)$. *Bildung.* Durch von Umbelliferon $C_9H_6O_3$ (Anhydrid der Säure $C_9H_8O_4$) mit Natriumamalgam, z, GRABOWSKI, *A.* 139, 102). — Körnige Krystalle und Krystallkrusten. Zer- on 110° an unter Verlust von Wasser. Nicht sehr löslich in kaltem Wasser. lkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Reducirt in FEHLING'sche Lösung und in der Kälte ammoniakalische Silberlösung. Wird lt durch Metallsalze; mit Bromwasser entsteht aber ein flockiger Niederschlag Schmelzen mit Kali Resorcin. — Das Calciumsalz $Ca(C_9H_9O_4)_2$ (bei 105°) ryumsalz $Ba(C_9H_9O_4)_2$ (bei 105°) trocknen firnissartig ein.

ylglycerinsäure $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Zerlegen des henylglycerinsäureäthylesters (s. S. 1530) mit (3 Mol.) alkoholischem Kali (AN- NICUTT, *B.* 12, 539). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 117°; fängt aber schon an sich zu zersetzen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, löslich in

und destillirt bis der Rückstand eben noch dünnflüssig ist, worauf man ihn mit viel Aether versetzt. Der Niederschlag wird einige Tage lang mit heifs gesättigtem Barytwasser gekocht, der gelöste Baryt mit CO_2 gefällt und die heifs filtrirte Lösung mit HCl versetzt. Die gewaschene und getrocknete Säure löst man in Aether und fällt mit viel Ligroïn. — Prismen oder kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, die Lösung hinterläfst beim Verdunsten einen amorphen Firniss. Versetzt man aber die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung und giebt dann Aether hinzu, so scheidet sich die Säure in Krystalldrusen ab. In Aether ist Anthropocholsäure etwas schwieriger löslich als in Alkohol, ziemlich leicht in warmem Chloroform. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +50,3°$. Giebt beim Erwärmen mit Zucker und conc. Schwefelsäure eine blutrothe Färbung. Verliert bei 130° das Krystallwasser und schmilzt bei 145° unter Zersetzung. Die Salze sind in Wasser schwer oder gar nicht löslich (ausgenommen das Kaliumsalz); alle lösen sich in Alkohol. — $K.C_{18}H_{27}O_4$ (bei 140°). Vier- und sechsseitige Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Seideglänzende Krystallplättchen. Schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem Wasser.

Anthropodyslysin $C_{18}H_{26}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anthropocholsäure auf 185° (BAYER). — Amorph. Unlöslich in Alkohol, langsam löslich in Aether, rasch in Chloroform. Geht beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Anthropocholsäure über. Der beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Anthropocholsäure hinterbleibende Firniss schmilzt schon bei 120—125° und geht dabei zum Theil in Anthropodyslysin über.

CXXIII. Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

Die 4 Atome Sauerstoff in diesen Säuren können in verschiedener Weise vertheilt sein.

1. Beide Sauerstoffatome sind als Hydroxyl vorhanden, dann resultirt eine einbasisch-dreiatomige, ungesättigte Säure, z. B. $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H$.

2. Aller Sauerstoff ist in der Form von Carboxyl enthalten, dann hat man es mit einer gesättigten, zweibasischen Säure zu thun. $C_6H_4(CO_2H)_2$.

3. Ein Atom Sauerstoff ist als HO, ein anderes als Aldehydrest CHO vorhanden, dann hat man eine einbasisch-zweiatomige Aldehydsäure.

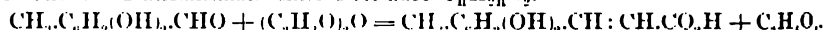
A. Einbasisch-dreiatomige Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Diese Säuren werden wesentlich nach 2 Reaktionen gebildet.

a. Durch Einführung von CO_2 in ein ungesättigtes, zweiatomiges Phenol $C_nH_{2n-8}O_2$.



$$CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_5 + Na + CO_2 = CH_3O.C_6H_2(OH)(C_3H_5).CO_2Na + H.$$

b. Durch Behandeln von Dioxyaldehyden $C_nH_{2n-8}O_3$ mit dem Gemisch eines Anhydrides und des Natriumsalzes einer Fettsäure $C_nH_{2n}O_2$.



$$CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO + (C_2H_3O)_2O = CH_3.C_6H_2(OH)_2.CH:CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

1. Glykuvinsäure $C_8H_6O_4$. Die Glykuvinsäure $C_8H_{10}O_6$ ist wahrscheinlich $= C_8H_6O_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt.

2. Säuren $C_9H_8O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H$.

1. **Kaffeesäure** $C_9H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O = (CH:OH:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Kaffeegerbsäure zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Kaffeesäure und einen Zucker $C_6H_{10}O_5$. $C_{15}H_{18}O_8 = C_9H_8O_4 + C_6H_{10}O_4$ (HLASIWETZ, *A.* 142, 221). Beim Kochen von Acetylkaffeesäure mit Kali. — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang 50 g käuflichen (mit Alkohol bereiteten) Kaffeeextrakt mit 100—120 ccm Wasser und 50 g KOH, verdünnt dann mit 200 ccm Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt dreimal mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Kaffeesäure wird aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. — Ausbeute: 12—14% vom Extrakt (HLASIWETZ, *A.* 142, 358). — Gelbe, monokline Prismen und Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt; auf Zusatz von Soda wird die Lösung blau und dann rothviolett. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber Silberlösung, in der Wärme. Die Lösungen in Alkalien (nicht jene in NH_3) bräunen sich an der Luft. Entwickelt bei der trocknen Destillation Brenzkatechin. Giebt beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$ über. — $Ca(C_9H_7O_4)_2 + 3H_2O$. Krystalldrusen. — $Sr(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$. — $Ba(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Warzen. Erhitzt man die conc. Lösung des Salzes mit Barytlösung, so scheidet sich das Salz $Ba_3(C_9H_5O_4)_2 + 9H_2O$ in gelben Blättchen ab, die in Wasser *sehr wenig* löslich sind. Sie färben sich an der Luft rasch dunkel. — $Pb_3(C_9H_5O_4)_2 + 2H_2O$.

onengelber, amorpher Niederschlag. Entsteht beim Fällen der freien Säure mit Bleizer.

m-Methyläthersäure (Ferulasäure) $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H(C_2H_2 : H_3 : OH = 1:3:4)$. *Vorkommen.* Im Harze von Asa foetida (HLASIWETZ, BARTH, 138, 64). — *Bildung.* Beim Kochen von Acetylferulasäure mit Kalilauge. — *Darlung.* Man fällt eine alkoholische Lösung von Ferulaharz (Asa foetida) mit alkoholischer izuckerlösung und zerlegt den, mit Alkohol gewaschenen Niederschlag, durch Erhitzen mit L. Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Säure wird erst aus Alkohol und dann aus Wasser crystallisirt. — Vierseitige Nadeln des rhombischen Systems. Schmelzp.: 168—169° EMANN, *B.* 9, 416). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem, leicht in em Alkohol, weniger leicht in Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker n gelben, flockigen Niederschlag und mit Eisenchlorid einen dunkelgelbbraunen Niechlag. Liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Essigsäure und Protokatechusäure. d von Natriumamalgam in Hydroferulasäure $C_{10}H_{12}O_4$ übergeführt. Reducirt FEH-G'sche Lösung erst beim Kochen; Silberlösung wird von der freien Säure nur nach erem Kochen reducirt (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 650).

Salze: HLASIWETZ, BARTH. — $NH_4.C_{10}H_9O_4 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_8O_4$ (bei 110°). Stroh-; krystallinisch. In Alkohol viel weniger löslich als in Wasser. — Die Salze der alkalischen en sind in Wasser leicht löslich (F., N.). — $Ag.C_{10}H_9O_4$. Citronengelber Niederschlag.

p-Methyläthersäure (Isoferulasäure, Hesperetinsäure) $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.$ $_3(OH).C_2H_2.CO_2H(C_2H_2 : CO_2H : OH : OCH_3 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen (1 Mol.) Kaffeesäure mit (2 Mol.) Jodmethyl, (2 Mol.) KOH und Holzgeist auf 120° EMANN, NAGAI, *B.* 11, 654). Aus dem Reaktionsprodukt destillirt man den Holzgeist nimmt den Rückstand in Aether auf und schüttelt die Lösung mit verdünnter Kalilauge, urch Isoferulasäuremethylester ausgezogen wird, während Dimethylkaffeesäuremethylr in Aether gelöst bleibt. Isoferulasäure entsteht auch bei 3stündigem Kochen von hl. Hesperetin mit 3 Thln. KOH und 10 Thln. Wasser (HOFFMANN, *B.* 10, 686). $H_{14}O_5 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin). Man verdünnt die Lösung mit sser, fällt mit Salzsäure und kocht den Niederschlag mit $CaCO_3$ und (200 Thln.) sser. Die Lösung wird mit HCl gefällt und aus der Säure abermals das Calciumsalz gestellt (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 955). — Nadeln. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich kaltem Wasser, $CHCl_3$, Benzol, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und her. Schmelzp.: 228° (T., W.). Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Liefert beim melzen mit Kali Protokatechusäure. Wird von Natriumamalgam in Hydroisoferulare $CH_3O.C_9H_9O_3$ übergeführt. — Die Alkalisalze sind farblos (jene der Ferulasäure d gelb). — $Ca(C_{10}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln (TIEMANN, WILL). — Das ryumsalz bildet schwer lösliche, compakte Würfel. — Ag.Ā. Niederschlag (T., W.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_{10}H_9O_4.CH_3$. *Darstellung.* Aus Isoferulasäure, Holzgeist l HCl (TIEMANN, WILL). — Nadeln. Schmelzp.: 79°. Fast unlöslich in Wasser, leicht lich in Alkohol und Aether.

Dimethyläthersäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Methyler entsteht beim Erhitzen von Kaffeesäure, Ferulasäure (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 652) er Isoferulasäure (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 959) mit Aetzkali, Jodmethyl und Holzst. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 180—181°. Fast unlöslich in sser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Dimethylhydroffeesäure übergeführt und von $KMnO_4$ zu Protokatechudimethyläthersäure oxydirt. — s Ammoniaksalz giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure schwer löslichen Niederschlag. — s unlösliche Silbersalz zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Methylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_9H_5O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus (4 Thln.) Isoferulare, (2,6 Thln.) KOH und (8 Thln.) CH_3J (TIEMANN, WILL). — Grofse, zugespitzte Prismen. hmelzp.: 64°.

Methylenäthersäure $C_{10}H_8O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_2H_2O_2$. *Bildung.* Bei 6stündigem, lindem Sieden von 5 Thln. Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ mit 3 Thln. Natriumacetat d 6 Thln. Essigsäureanhydrid (LORENZ, *B.* 13, 757). — Mikroskopische Krystalle (aus kohol von 20%). Schmelzp.: 232°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol d Aether. Löst sich, bei gelindem Erwärmen, in Vitriolöl mit ziegelrother Farbe. Wird n Natriumamalgam in Hydrokaffeemethylenäthersäure übergeführt. — Das Calciumsalz ist krystallinisch-körniger Niederschlag. — Das schwer lösliche Zinksalz krystallisirt aus ifsem Wasser in langen Nadeln. — $Ag.C_{10}H_7O_4$. Käsiger Niederschlag, schwärzt sich beim hitzen mit Wasser.

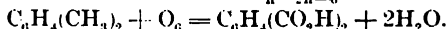
Acetylkaffeesäure $C_2H_3O_2.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$. 1. **Acetferulasäure** $C_{12}H_{12}O_5 = H_3O_2.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2H(C_2H_2 : OCH_3 : C_2H_3O_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei 5—6-ündigem Kochen von 5 Thln. Acetvanillin (oder Vanillin) mit 5 Thln. Natriumacetat und

2. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3.CH : C(C_2H_5).CO_2H(CH : OH : OH = 1:3:4)$. **Dioxyphen angelikamethylenäthersäure** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH : C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildu* Bei 6stündigem Kochen von 5 Thln. Piperonal mit 8 Thln. Buttersäureanhydrid u 3 Thln. Natriumacetat (LORENZ, *B.* 14, 786). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkoh Schmelzp.: 120—160°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. W von Natriumamalgam in Dioxyphenylvalerianmethylenäthersäure $C_{12}H_{14}O_4$ übergeführt. $Ag.C_{12}H_{11}O_4$. Käsiger Niederschlag; zersetzt sich beim Umkrystallisiren.

B. Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Diese Säuren nehmen in der aromatisch Reihe genau dieselbe Stellung ein, wie die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in der Fe reihe. Alle Derivate der letzteren Säuren: Chloride, Anhydride, Amide, Imide, Ami säuren und Nitrile kommen auch bei den Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ vor.

1. Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$, welche beide Carboxylgruppen im Kerne enthalt können in einer ähnlichen Weise, wie die einbasischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, aus den Kohle wasserstoffen C_nH_{2n-6} dargestellt werden, nämlich:

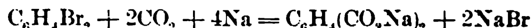
a. durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} mit mindestens zwei Seitenkette



$$C_6H_4(CH_3)_2 + O_6 = C_6H_4(CO_2H)_2 + 2H_2O.$$

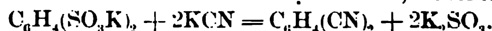
Diese Reaktion gelingt gut, nur wenn die Seitenketten sich in der p- oder auch in d m-Stellung befinden.

b. durch Einführung von zwei Carboxylgruppen in einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-} Man vollbringt dies durch Behandeln eines Substitutionsproduktes, etwa $C_nH_{2n-8}Br_2$, m CO_2 und Natrium:



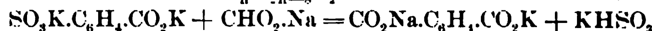
$$C_6H_4Br_2 + 2CO_2 + 4Na = C_6H_4(CO_2Na)_2 + 2NaBr$$

oder durch Glühen eines Disulfonsäuresalzes mit Cyankalium, wobei ein Säurenitril resulti

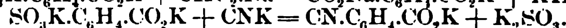


$$C_6H_4(SO_3K)_2 + 2KCN = C_6H_4(CN)_2 + 2K_2SO_3.$$

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ können aber auch durch Anlagerung von CO_2 an eine Säu $C_nH_{2n-8}O_2$ gebildet werden, und zwar nach denselben Methoden, nach welchen die Säu $C_nH_{2n-8}O_2$ selbst aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} entstehen. Also durch Glüh des Sulfonsäuresalzes einer Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ mit KCN oder mit Natriumformiat:

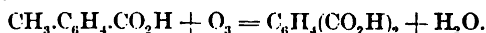


$$SO_3K.C_6H_4.CO_2K + CHO_2.Na = CO_2Na.C_6H_4.CO_2K + KHSO_3$$



$$SO_3K.C_6H_4.CO_2K + CNK = CN.C_6H_4.CO_2K + K_2SO_3.$$

Ferner entstehen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ durch Oxydation der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit zwei Seitenketten:



$$CH_3.C_6H_4.CO_2H + O_3 = C_6H_4(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ sind fest, und sobald sie der m- oder p-Reihe angehör meist unzersetzbar sublimirbar. Eine o-Säure, wie die Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$, zerfä sehr leicht, schon durch bloßes Erhitzen, in Wasser und Anhydrid.

Beim Glühen mit Kalk zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ in CO_2 und einen Kohle wasserstoff C_nH_{2n-6}. Bei vorsichtig geleiteter Operation gelingt es nur ein Mol. Kohle säureanhydrid abzuspalten und eine Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ zu bilden.

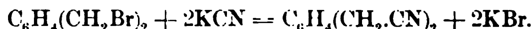


$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2CO_2$$



$$C_6H_4(CO_2H)_2 = CO_2 + C_6H_5.CO_2H.$$

2. Die Carboxylgruppen in den Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ können theilweise od ganz sich in den Seitenketten befinden. Eine Säure der letzteren Art erhält m durch Behandeln des Substitutionsproduktes $C_nH_{2n-8}.(C_nH_{2n}Br)_2$ mit KCN. Es resu tirt hierbei natürlich das Nitril der Säure.



$$C_6H_4(CH_2Br)_2 + 2KCN = C_6H_4(CH_2.CN)_2 + 2KBr.$$

Auch durch Behandeln von Natriummalonsäureester mit den Haloïdestern aromatisch Alkohole können dergleichen Säuren dargestellt werden



$$CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_5.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl.$$

1. Säuren $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

1. **o-Phtalsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Naphtalin oder Naphtalinchlo $C_{10}H_8.Cl_4$ mit Salpetersäure (LAURENT, *A.* 19, 38; MARIGNAC, *A.* 42, 215). Bei d Oxydation von Alizarin (SCHUNCK, *A.* 66, 197) oder Purpurin (STRECKER, WOLFF, *A.* 75, 1 mit Salpetersäure. Bei der Oxydation von o-Toluylsäure mit $KMnO_4$ (WEITH, *B.* 7, 1057), od mit Salpetersäure (PICCARD, *B.* 12, 579). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit gelbem Bl laugensalz und Vitriolöl oder mit H_2SO_4 und Ameisensäure; beim Erhitzen von Resorcin Schwefelsäure und Ameisensäure; beim Erhitzen von Benzoësäure mit Resorcin und $NaHC$ beim Kochen eines Gemenges von Benzylchlorid und C_2Cl_6 mit Salpetersäure (GUYA *Bl.* 29, 247). Bei der Oxydation von Benzol oder Benzoësäure mit Braunstein und sta *Schwefelsäure*, in der Kälte (CARIUS, *A.* 148, 60). Beim Erhitzen von Anthrachinon

Thln.) rauchender Schwefelsäure auf 270° (WEITH, BINDSCHEDLER, *B.* 7, 1106). — *[Dar]stellung.* Man stellt zunächst Naphtalintetrachlorid dar (E. und P. DEPOUILLY, *Z.* 1865, [...]), indem man ein Gemisch von 1 Thl. Naphtalin und 2 Thln. $KClO_3$ in 10 Thle. rohe [Salz]säure allmählich einträgt (HAEUSSERMANN, *J.* 1877, 763, 1158). (Chloriren mit trocknem [Chlor]gase ist weniger vortheilhaft, E. FISCHER, *B.* 11, 738.) Das Produkt wird erst mit Wasser, [dan]n mit Ligroïn gewaschen und hierauf mit 10 Thln. allmählich zugesetzter Salpetersäure [(spec]. Gew. = 1,45) gekocht (FISCHER). Ist Alles gelöst, so verdampft man die Salpetersäure [und] destillirt den Rückstand, wodurch man Phtalsäureanhydrid im Destillate erhält. — Man [erhitz]t 1 Thl. Naphtalin mit 20 Thln. verd. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) im Rohr auf 130° [(BEI]LSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 215). — Rhombische Krystalle (SCHEIBLER, *B.* 1, 125; [GR]OTH, *J.* 1870, 5). Schmilzt bei 184°, dabei in Wasser und Anhydrid zerfallend [(]LOSSEN, *A.* 144, 76). Ganze Krystalle schmelzen bei 213°, das Pulver derselben bei [...]° (ADOR, *A.* 163, 230). Spec. Gew. = 1,585—1,593 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). [100] Thle. Wasser lösen bei 11,5° 0,77 Thle. Säure (CARIUS). Es lösen bei 15° 100 Thle. [Ät]her 0,684 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol 10,08 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 90%) [...]0 Thle. Säure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 247). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und [Ben]zol; erhitzt man aber phtalsaures Calcium mit (½ Mol.) Kalkhydrat auf 330—350°, [so] werden CO_2 und Benzoësäure gebildet. $C_8H_6O_4 = CO_2 + C_7H_6O_2$. Bei der trocknen [De]stillation von Calciumphtalat werden dieselben Produkte erhalten wie bei der Destillation [von] Calciumbenzoat, nämlich hauptsächlich Benzophenon $CO(C_6H_5)_2$ und Benzol, und da[neb]en kleine Mengen der Kohlenwasserstoffe $C_{25}H_{20}$ und $C_{13}H_{10}$ (MILLER, *Ж.* 11, 256). [Bei]m Erhitzen von Phtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (von 40%) auf 150° werden CO_2 [und] Benzoësäure erhalten (CARIUS). Wird von Chromsäuregemisch vollständig zu CO_2 [und] Wasser oxydirt (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 242). Mit Natriumamalgam entsteht Hydro[phta]lsäure $C_8H_8O_4$. — $NH_4.C_8H_5O_4$. Prismen und Tafeln (LAURENT; MARIGNAC). — Anilin[sal]z. Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1066). — $Ca.C_8H_4O_4 + H_2O$. [Rho]mbische Prismen (HERMANN, *A.* 151, 78). Mäfsig leicht löslich in Wasser (WEITH, *B.* 7, [...]9). — $Ba(C_8H_5O_4)_2$. Kleine rhombische Säulchen. Leicht löslich in heifsem Wasser (HER[MA]NN). — Das neutrale Salz $Ba.C_8H_4O_4$ kann durch Eingiefsen einer heifsen conc. Phtalsäure[lösu]ng in überschüssiges, heifses Barytwasser gefällt werden (CARIUS, *A.* 148, 64). Es ist un[lösl]ich in Alkohol und löst sich nur in viel heifsem Wasser. Beim Verdampfen der Lösung [sch]eiden sich Häute von der Zusammensetzung $Ba_5.H_2(C_8H_4O_4)_6$ aus (CARIUS; HERMANN; WEITH). Giefst man heifse Phtalsäurelösung in die doppelte Menge des zur Neutralisation nöthigen [hei]fsen Barytwassers und filtrirt heifs, so krystallisirt ein Salz $3Ba.C_8H_4O_4 + BaO$ in glänzenden, [mo]noklinen Prismen, das sich leichter in Wasser löst als das neutrale Salz (CARIUS). — [Pb].$C_8H_4O_4$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleizucker als mikrokrystallinischer, unlöslicher [Nie]derschlag erhalten (SCHUNCK; CARIUS). — $Cu.C_8H_4O_4 + H_2O$. Blaue, rhombische Prismen. [Lei]cht löslich in heifsem Wasser (HERMANN). — $Ag_2.C_8H_4O_4$. Wird aus heifsen Lösungen als [kry]stallinisches Pulver gefällt. Ziemlich löslich in Wasser. Verpufft bei raschem Erhitzen [(M]ARIGNAC).

Aethylester $C_{12}H_{14}O_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_4O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Phtal[säu]re mit Alkohol und Salzsäure (GRAEBE, BORN, *A.* 142, 344). — Flüssig. Siedep.: 288° [(co]rr. 295°).

Phenylester $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2.C_8H_4O_4$. *Bildung.* Aus Phtalsäurechlorid und [Phe]nol (SCHREDER, *B.* 7, 705). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60° (SCH.); [70]° (GERICHTEN, *B.* 13, 419). Destillirt unzersetzt. Giebt beim Kochen mit alkoholischem [Ka]liumsulfhydrat Thiophtalsäureanhydrid $C_8H_4O_2$. S. 1544.

Phtalylglykolsäureäthylester $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4.(CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* [A]us Chloressigsäureester und Natriumphtalat (SENFF, *A.* 208, 273). — Flüssig. Nicht [de]stillirbar.

Phtalylchlorid $C_8H_4O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus Phtalsäure und (2 Mol.) PCl_5 (H. [M]ÜLLER, *J.* 1863, 393). — *Darstellung.* Man kocht 5—6 Stunden lang Phtalsäure mit etwas [me]hr als 2 Mol. PCl_5 und destillirt dann (WISCHIN, *A.* 143, 260). — Flüssig. Siedep.: 268°. [E]rstarrt bei 0°. Wird von Wasser und selbst heifser Sodalösung nur langsam zersetzt. [Lie]fert beim Erhitzen mit Silber Diphtalyl $C_{16}H_8O_4$, Phtalsäureanhydrid und etwas Di[phta]lylsäure $C_{16}H_{10}O_4$. Wird von Zink und Salzsäure zu Phtalid $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$ redu[cir]t, während mit Essigsäure und Natriumamalgam Phtalylalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ [en]tsteht. PCl_5 erzeugt 2 isomere Chloride $C_8H_4Cl_4O$ (s. Methoxylbenzoësäure $C_8H_8O_3$). [Be]im Behandeln von Phtalylchlorid mit gasförmigem Ammoniak wird Phtalimid gebildet, [mi]t wässrigem Ammoniak Phtalaminsäure (KUHARA, *Am.* 3, 26). Ein einziges Mal erhielt [KU]HARA mit wässrigem Ammoniak einen mit Phtalimid isomeren (?) Körper, der bei 192° [sch]molz und aus Alkohol in rhomboëdrischen Krystallen anschoss. Derselbe löste sich in [heif]sem Wasser und Alkohol.

Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von Salzsäure nicht verändert. Zers nur langsam beim Kochen mit Natron (BIEDERMANN).

Diphtalimidodiphenyl $C_{28}H_{16}N_2O_4 = (C_6H_4.C_2O_2)_2 \langle {N.C_6H_4 \atop N.C_6H_4}$. *Bildung.* A zidin und Phtalsäureanhydrid (GABRIEL, *B.* 11, 2262). — Gelbe Schuppen. Sehr löslich. Schmilzt bei sehr hoher Temperatur.

Diphtalimidodibromdiphenyl $C_{28}H_{14}Br_2N_2O_4 = (C_8H_4O_2)_2.N_2(C_6H_3Br)_2$. *Bi* Aus Dibrombenzidin und Phtalsäureanhydrid (GABRIEL). — Feine Krystalle (aus koc Eisessig). Kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Oxyphtalanil $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4.C_2O_2.N.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Durch E von Phtalsäureanhydrid mit o-Amidophenol auf 220° (LADENBURG, *B.* 9, 1528). — P Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in heißem Alkohol oder Toluol. Zerfällt bei d stillation in CO_2 und Benzenylamidophenol. $C_{14}H_9NO_3 = CO_2 + C_6H_5.C \langle {N \atop O} \rangle C_6H_4$. delt sich beim Erwärmen mit Sodalösung um in

Oxyphtalanilsäure $C_{14}H_{11}NO_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OH$. Prisme Alkohol). Schmelzp.: 223° (LADENBURG). — $Na.C_{14}H_{10}NO_4$. Nadeln; leicht löslich in

Phtalamidothiophenol $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4 \langle {N \atop S} \rangle C.C_6H_4C \langle {N \atop S} \rangle C_6H_4$. *Bil* Beim Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem o-Amidothiophenol mit 1,3 Thln. Phtalyl (HOFMANN, *B.* 13, 1233). — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. U in Wasser und Natronlauge, löslich in Alkohol und Aether. — Das ziemlich sch liche salzsaure Salz wird durch Wasser zersetzt.

o-Phtalimidobenzoësäure $C_{15}H_9NO_4 = CO_2H.C_6H_4.N.C_8H_4O_2$. *Bildung.* Schmelzen von 4 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Anthranilsäure (GABRIEL, 2261). Das Reaktionsprodukt wird aus Wasser umkrystallisirt. — Breite P Schmelzp.: 217°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig. — $Ag.C_{15}H_8NO_4$. P Fällung.

m-Phtalimidobenzoësäure $C_{15}H_9NO_4$. *Bildung.* Aus Phtalsäureanhydr m-Amidobenzoësäure (GABRIEL). — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 275,5—276°. in heißem Eisessig, weniger in Benzol und Aether. — $Ag.C_{15}H_8NO_4$. Krystallkuge

Phtalyl-p-Amidobenzoësäure $C_{15}H_{11}NO_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$ *dung.* Bei der Oxydation von p-Tolylphtalimid $C_6H_4.C_2O_2.NH(C_6H_4.CH_3)$ mit (leonlösung (MICHAEL, *B.* 10, 579). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 275 Fast unlöslich in heißem Wasser.

Phtalylhydroxylamin $C_8H_5NO_3 = N(C_8H_4O_2)HO$. *Darstellung.* Man löst sa Hydroxylamin in wenig Wasser und setzt abwechselnd kleine Mengen Soda und Phtaly hinzu, doch so, dass die Lösung stets alkalisch reagirt. Man filtrirt das Phtalylhydro: ab, versetzt das Filtrat mit HCl bis fast zum Verschwinden der rothen Farbe und erhält noch etwas Phtalylhydroxylamin. Das zuerst abfiltrirte Phtalylhydroxylamin reinigt ma Lösen in kalter, conc. Sodalösung und Fällen der Lösung mit HCl (COHN, *A.* 205, 2 Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Etwas in Wasser, leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2, Benzol. Löst ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe; verhält sich wie eine Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Phtalsäureanhydrid. Beim Kochen kohol und 1 Molekül Kali tritt Spaltung in CO_2 und o-Amidobenzoësäure ein. C $NHO + H_2O = CO_2 + NH_2.C_7H_5O_2$. Beim Erwärmen mit Alkohol und 2 Mol. wird Hydroxylphtalaminsäure gebildet. Mit wässrigem Kali entsteht keine o- benzoësäure; kocht man mit möglichst concentrirtem, wässrigem Kali, so werd Hydroxylamin und Phtalsäure gebildet. — Die Salze des Phtalylhydroxylamins si haft gefärbt. — $Na.C_8H_4NO_3$. Rothes, amorphes Pulver. — K.Ā. *Darstellung.* Durc einer alkoholischen Lösung von Phtalylhydroxylamin mit der theoretischen Menge alkoh Kalis. — Roth; in Alkohol nicht ganz unlöslich. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus — $4Ba(C_8H_4NO_3)_2 + BaCl_2$. Hellroth. — $Pb(C_8H_4NO_3)_2 + OH.Pb.C_8H_4NO_3 + 3H_2O$. rother Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleinitrat. — $Ag.C_8$ Dunkelrother, voluminöser Niederschlag.

Hydroxylphtalaminsäure $C_8H_7NO_4 = N(C_8H_4O_2.OH)H_2O$. *Darstellung* erwärmt kurze Zeit Phtalylhydroxylamin mit Alkohol und 2 Mol. Kali. — Die freie Si nur in Lösung bekannt. Sie reagirt sauer und giebt mit Eisenchlorid eine violette F Beim Stehen der Lösung, rascher durch Erwärmen auf 45°, wird Phtalylhydro abgeschieden. — $K.C_8H_6NO_4$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Giebt mit Bleiacetat einen weißen Niederschlag $Pb.C_8H_5NO_4$.

ylphtalylhydroxylamin $C_{10}H_9NO_5 = N(C_8H_4O_2)(C_2H_5)O$. *Darstellung.* Aus oxylaminsilber und Aethyljodid in der Kälte und im Dunkeln (COHN). — Lange Schmelzp.: 103—104°. Löslich in Aether, unlöslich in Soda. Destillirt fast bei etwa 270°.

ylphtalylketon $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO.C_2H_5)_2$ oder $C_6H_4\langle{C(C_2H_5)_2 \atop CO-O}\rangle$ (?). *Bil-* im Eintröpfeln von Zinkäthyl in ein Gemisch von Phtalylchlorid $C_8H_4O_2.Cl_2$ l (WISCHIN, *A.* 143, 260). — Grofse, fruchtartig riechende Krystalle (aus chmelzp.: 52°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. sich nicht mit Alkalidisulfiten.

alyl $C_{16}H_8O_4 = C_6H_4\langle{CO.CO \atop CO.CO}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Man trägt 14 Thle. staub- ilber in 10 Thle. Phtalylchlorid ein und erhitzt schliefslich auf 150°. Das Reak- t wird nacheinander mit Wasser und Alkohol gekocht und dann im Verbrennungs- CO_2-Strome, destillirt. Das Destillat kocht man mit Wasser aus, trocknet, löst es in l fällt die Lösung mit Alkohol (ADOR, *A.* 164, 230). — Schmilzt oberhalb 300° nirt in Nadeln. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether, $CHCl_3$, CS_2, Toluol. Ziemlich löslich in Vitriolöl und in heifsem Phenol. Beim im Luftstrome zerfällt ein Theil in Phtalsäureanhydrid u. a. Körper. Geht beim mit Kalilauge in Diphtalylaldehydsäure $C_{16}H_{10}O_5$ über. Wird von Salpeter- ure zu Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und wird eine Säure $C_{16}H_{14}O_4$ gebildet (GRAEBE, *B.* 8, 1055).

ordiphtalyl $C_{16}H_6Cl_2O_4 = (C_6H_3Cl.C_2O_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 160° (ADOR). — Tafelförmige Krystalle (aus Benzol). : 248°. Destillirt unzersetzt (?). Löslich in kochendem Benzol. Unlöslich in ber sehr leicht in alkoholischer Kalilauge, unter Zersetzung.

diphtalyl $C_{16}H_7BrO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphtalyl mit (1 Mol.) Wasser im Rohr auf 100° (ADOR). — Krystalle (aus Benzol). Beim Erhitzen lischer Kalilösung wird KBr gebildet.

ydiphtalyl $C_{16}H_6(OH)_2O_4$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von Dichlordiphtalyl ischer Kalilösung (ADOR). — Blättchen. Schmelzp.: 250°. Löslich in Benzol dünnter Natronlauge.

phtalsäuren $C_8H_5ClO_4 = C_6H_3Cl(CO_2H)_2$. 1. (v-?)Säure ($CO_2H : CO_2H : Cl$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von ε-Dichlornaphtalin (Schmelzp.: 135°) mit ure (spec. Gew. = 1,2) auf 150° (ALÉN, *Bl.* 36, 434).

drid $C_8H_3ClO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 95° (AL.).

Säure ($CO_2H : CO_2H : Cl = 1 : 2 : 4$) (?). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor lte Lösung von Phtalsäure in überschüssigem Alkali (AUERBACH, *J.* 1880, 862). t, selbst in Gegenwart von Jod oder Antimon, nicht auf freie Phtalsäure ein. — s Benzol). Schmelzp.: 149—150°. Löst sich leicht in Alkohol und hinterbleibt, ampfen desselben, als syrupartige Masse, die nur sehr langsam krystallisirt. — $)_4$.

drid $C_8H_3ClO_3$. Krystalle. Schmelzp.: 140—143° (AUERBACH). Unlöslich in d Ligroïn, löslich in $CHCl_3$.

orphtalsäure $C_8H_4Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des hlorides $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$ mit gewöhnlicher Salpetersäure (FAUST, *A.* 160, 64). — derbe, in einander gewachsene Prismen. Schmelzp.: 183—185°. Geht bei längerem n das Anhydrid über. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. $Cl_2O_4 + 4H_2O$. Gelbliche, in Wasser schwer lösliche Prismen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. hwer löslich in Wasser.

drid $C_8H_2Cl_2O_3$. Der Benzoësäure ähnliche Krystalle. Schmelzp.: 187° (FAUST). ngerem Kochen von β-Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ (Schmelzp.: 67—68°) mit Sal- (spec. Gew. = 1,3) erhielt ATTERBERG (*B.* 10, 547) eine Dichlorphtalsäure, hydrid in Nadeln krystallisirte und bei 185—186° schmolz. Wahrscheinlich äure indentisch mit der obigen. — Auch δ-Trichlornaphtalin und α-Tetrachlor- liefern bei der Oxydation Dichlorphtalsäuren (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10, 1844).

lorphtalsäure $C_8H_3Cl_3O_4 = C_6HCl_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von ornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$ (Schmelzp.: 177°) mit Salpetersäure (ATTERBERG, WID- 0, 1843). — Gelblichweifse, krystallinische Masse.

drid $C_8HCl_3O_3$. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 157°.

LAURENT entsteht bei der Oxydation von Hexachlornaphtalin $C_{10}H_2Cl_6$ durch e Trichlorphtalsäure, welche bei der Destillation in Wasser und das An- $_8HCl_3O_3$ zerfällt.

chlorphtalsäure $C_8H_2Cl_4O_4 = C_6Cl_4(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von

Oxydation von γ-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (ATTERBERG, *B.* 10, 547). scheint entsteht dieselbe Säure bei der Oxydation von α-Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ m Tetrachlorid des γ-Dichlornaphtalins (A.). — Das Anhydrid sublimirt nicht unzers $K_2.C_8H_2ClNO_6$. Große Krystalle. Explodirt oberhalb 300°.

Trichlornitrophtalsäure $C_8H_2Cl_3NO_6$. *Bildung.* Aus α-Trichlornaphtalin u petersäure (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 11, 1844).

Amidophtalsäuren $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$. 1. (v-)Säure ($CO_2H$:(NH = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Beim Behandeln von v-Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure, in der Kälte, werden Nadeln der Verbindung $C_8H_7NO_4.HCl.SnCl_2$ + erhalten. Zerlegt man dieselbe mit H_2S, so scheidet sich beim Verdunsten nur sal m-Amidobenzoësäure aus (MILLER, *Ж.* 10, 200; *A.* 208, 245).

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_5NO_4$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösu 25 g v-Nitrophtalsäureester in 125 g absolutem Alkohol und 250 g rauchender Salzsäure, allm und unter Abkühlen, mit Zinkstaub, giebt dann 150 g Wasser hinzu, neutralisirt mit So schüttelt mit Aether aus (MILLER, *A.* 208, 246). — Gelbes, nicht destillirbares Oel. stark verdünnte ätherische Lösung fluorescirt blau.

2. (a-)Säure ($CO_2H : CO_2H : NH_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Auflösen von a- phtalsaure in Zinn und Salzsäure entweicht keine Kohlensäure: es entsteht also eine Amidophtalsäure, aber aus der conc. Lösung scheidet sich kein krystallisirtes Doppelsalz ab (Unterschied von v-Amidophtalsäure). Zerlegt man die Lösung mi so wird nur m-Amidobenzoësäure erhalten (MILLER, *Ж.* 10, 199; *A.* 208, 236).

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_5NO_4$. *Darstellung.* Man löst je 20 g phtalsäureäthylester in 100 g absolutem Alkohol, gießt 200 g conc. Salzsäure hinzu un unter Abkühlen, kleine Mengen Zinkstaub hinzu, bis keine öligen Tropfen wahrzunehm und Wasserstoff entweicht. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt nahezu mit So fällt mit Natriumacetat (BAEYER, *B.* 10, 1079). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (B. *B.* 10, 125). Schmelzp.: 95° (MILLER). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkoh Aether. Die ätherischen Lösungen zeigen eine schwachblaue Fluorescenz. Löst s zersetzt in Salzsäure und wird daraus durch Alkalien oder Natriumacetat gefällt. beim Behandeln mit salpetriger Säure in Oxyphtalsäureester über. Giebt mit Essi anhydrid ein bei 122° schmelzendes Acetylderivat, das aus Wasser oder Alk mikroskopischen Blättchen krystallisirt.

Azophtalsäure $C_{16}H_{10}N_2O_8 = (CO_2H)_2.C_6H_3.N : N.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Behandeln von (100 g) v-Nitrophtalsäure mit Natriumamalgam (60 g Na, 4 kg Hg) MAY, *B.* 14, 1331). — Goldgelber Niederschlag, der aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirt. Fängt bei 220° an sich zu bräunen und bei 230° zu schmel aber erst bei 250°, unter lebhafter Zersetzung, völlig geschmolzen. Nicht sehr lö kochendem Wasser, Alkohol oder Aether. Wird von $SnCl_2$ leicht reducirt. Das C salz liefert beim Glühen mit Kalk Azophenylen. — $Na_4.C_{16}H_6N_2O_8 + 10H_2O$. M Prismen von der Farbe des Kaliumchromates. In Wasser äußerst löslich. — $K_4.\bar{A}$ + Feine, lange Nadeln mit gelbbraunem Metallglanze. — $Mg.\bar{A} + 18H_2O$. Gelbrothe, groß talle. — $Ba.\bar{A}$. Gelber, pulvriger Niederschlag; unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. \ Baryumsalz.

Thiophtalsäureanhydrid $C_8H_4O_2S = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle S$. *Bildung.* Das Kal der Thiophtalsäure $K_2.C_8H_4O_2S_2$ entsteht beim Erwärmen von Phtalsäurephenyles alkoholischem Kaliumsulfhydrat. $C_8H_4O_4(C_6H_5)_2 + 2KHS = C_8H_4O_2S_2K_2 + 2C_6$I Beim Zerlegen des Kaliumsalzes mit HCl scheidet sich aber sofort das Anhydı (SCHREDER, *B.* 7, 706). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Destillirt unzersetzt.

Phtalsulfonsäure $C_8H_6SO_7 = SO_3H.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch E von Phtalsäure mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid im Rohr auf 100° (Lo 143, 257). — Gesteht im Vacuum zu einem krystallinischen Magma. Zersetzt sic Kochen mit Wasser zum Theil in Schwefelsäure und Phtalsäure. Die Salze sind syrupartig. — $Ba.C_8H_4SO_7$. Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol — Das Bleisalz löst sich in kaltem Wasser, aber schon in gelinder Wärme scheidet die $PbSO_4$ aus.

2. m-**Phtalsäure** (Isophtalsäure). *Bildung.* Bei der Oxydation von m $C_6H_4(CH_3)_2$ (FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 11) oder m-Toluylsäure (WEITH, LAND 8, 721) mit Chromsäuregemisch. Isophtalsäurenitril $C_6H_4(CN)_2$ entsteht beim Glül m-benzoldisulfonsaurem Kalium mit KCN (BARTH, SENHOFER, *A.* 174, 236; *B.* 8 MEYER, MICHLER, *B.* 8, 672, NÖLTING, *B.* 8, 1112); ebenso aus m-Chlorbenzolsulf $C_6H_4Cl.SO_3H$ (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 165) und m-Brombenzolsulfonsäure

l. 180, 92) mit KCN. Aus m-Dibrombenzol entsteht, durch Behandeln, meisenester und Natriumamalgam, Isophtalsäureester (WURSTER, *A.* 176, 149). ıre wird ferner gebildet: beim Schmelzen von benzoësulfonsaurem Kalium (V. 156, 275), m-brombenzoësaurem Kalium (ADOR, MEYER, *A.* 159, 16), benzoërem Kalium (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 228), Kaliumbenzoat (RICHTER, *B.* 9) mit Natriumformiat; bei starkem Erhitzen von Natriumbenzoat (CONRAD, *B.* ›eim Erhitzen von Hydropyromellithsäure $C_{10}H_{10}O_8$ (BAEYER, *A. Spl.* 7, 4) oder nitsäure (BAEYER, *A.* 166, 334) mit Vitriolöl. Entsteht, neben Trimellithsäure, ;ydation von Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ mit Chamäleonlösung (KRINOS, 4) und von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure (SCHREDER, *A.* 172, lllange, haarfeine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmilzt oberhalb 300°; nzersetzt und ohne Anhydridbildung (Unterschied von Phtalsäure). 1 Thl. sich in 460 Thln. siedenden Wassers und in 7800 Thln. Wasser bei 25°. Ziemlöslich in Alkohol (FITTIG, STORRS, *A.* 153, 284).

: FITTIG, VELGUTH. — $K_2.C_8H_4O_4$. — Ca.Ā + $2^1/_2H_2O$. Feine Nadeln, in sser wenig löslicher als in kaltem: eine heifs gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten – Ba.Ā + $3H_2O$. Feine Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (Trennung der Iso'on der Terephtalsäure). Hält $3^1/_2H_2O$ (KELBE, *A.* 210, 20). Verwittert leicht. — ıorpher Niederschlag; bläht sich beim Erhitzen wurmförmig auf. Fast unlöslich in Wasser (KELBE).

ylester $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2.C_8H_4O_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J '. 166, 340). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. ınzersetzt.

lester $C_{12}H_{14}O_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_4O_4$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol FITTIG, STORRS). — Flüssig; erstarrt bei 0° krystallinisch. Siedep.: 285°. ls Wasser.

ylester $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2.C_8H_4O_4$. *Dartellung.* Durch Kochen des Chlorids (SCHREDER, *B.* 7, 708). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 120°. In Alkohol ich. Zerfällt mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Phenol und Dithioiso-$C_8H_6O_2S_2$ (?).

id $C_8H_4O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus der Säure und PCl_5 (SCHREDER, *B.* 7, 708). :-krystallinische Masse. Schmelzp.: 41; Siedep.: 276°.

$C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CO.NH_2)_2$. Pulver. Schmelzp.: 265°. Sehr wenig löslich em Alkohol, fast gar nicht in anderen Lösungsmitteln (BEYER, *J. pr.* [2] 22, 352).

$C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von m-benzoldisulfonlium mit KCN (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1481), oder von m-brombenzolsulfonlium mit entwässertem Blutlaugensalz (LIMPRICHT, *A.* 180, 92). — Feine Namelzp.: 150° (L.); 156° (KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, 374; 158—159° (B., S. 3). Die sublimirte Substanz schmilzt bei 160—161° (B., S.). Wenig löslich in Wasser, etwas mehr in heifsem Alkohol.

talophenon $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben m-Bensäurechlorid $C_{14}H_9O_2.Cl$, beim Behandeln von Isophtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ mit d Chloraluminium (ADOR, *B.* 13, 320). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). 99,5—100°. Destillirbar. Giebt beim Schmelzen mit Kali nur Benzoësäure. tzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° wird ein flüssiger Kohlengebildet, der oberhalb 360° destillirt.

:oisophtalophenone $C_{20}H_{12}N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2.(CO.C_6H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim on Isophtalophenon in rauchender Salpetersäure entstehen 2 isomere Dinitro-Die α-Modifikation entsteht vorzugsweise bei stärkerem Erwärmen, die cation besonders bei kurzem Erwärmen im Wasserbade (ADOR).

lifikation. Krystallinisch. Schmilzt gegen 200°. Fast unlöslich in siedendem enig löslich in Eisessig.

lifikation. Amorph. Schmelzp.: 100 (?). Löslicher in Alkohol und Essigie α-Form.

doisophtalophenone $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(CO.C_6H_5)_2$ (?). 1. α-Modifi-*Bildung.* Aus α-Dinitroisophtalophenon mit Zinn und Essigsäure (ADOR).

difikation. *Bildung.* Aus β-Dinitroisophtalophenon (ADOR). — Amorph. 70° an sich zu zersetzen. Löslich in Alkohol und Essigsäure. Giebt beim mit salpetriger Säure ein braunes, in Alkalien lösliches Harz.

sophtalsäuren $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. 1. α-Säure. *Darstellung.* Durch es Digeriren von Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure (STORRS, FITTIG, *A.* 153, 285). ünne Blättchen. Schmilzt unter geringer Bräunung bei 248—249°. Aufserordentlöslich in Alkohol und in siedendem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser.

Wasser und Aether, leicht löslich in heißsem Wasser und in Alkohol. Zerfällt beim Schmelzen mit Natron in Oxyterephtalsäure, CO_2, Phenol und HBr. — Das Kupfersalz ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_3BrO_4$. Weiße, unlösliche Flocken.

Methylester $C_{10}H_9BrO_4 = (CH_3)_2.C_8H_3BrO_4$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (FISCHLI). — Nädelchen. Schmelzp.: 42°. Siedet oberhalb 300°.

Chlorid $C_8H_3BrO_2.Cl_2$. Oel. Siedep.: 304,5—305,5° (cor.). Wird von Wasser langsam zersetzt (FISCHLI).

Amid $C_8H_3BrO_2(NH_2)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (FISCHLI). — Nädelchen (aus heißsem Wasser). Schmelzp.: 270°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

Dibromterephtalsäure $C_8H_4Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_4$ und einer anderen Säure, bei 20stündigem Kochen von 1 Thl. Dibromcymol $CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$ mit 6 Thln. Salpetersäure und 12 Thln. Wasser (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 904). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 320°. Wenig löslich in heißsem Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_2Br_2O_4 + 2H_2O$. Undeutliche Krystallhäute. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 150° noch $1H_2O$ zurückhalten.

Nitroterephtalsäure $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 2 Thle. Terephtalsäure in ein Gemisch von 15 Thln. entrötheter, rauchender Salpetersäure und 22,5 Thle. krystallisirter Pyroschwefelsäure ein, erwärmt bis zu völliger Lösung und fällt dann mit Wasser (BURKHARDT, *B.* 10, 145). — Blumenkohlartige Aggregate. Leicht löslich in heißsem Alkohol und heißsem Wasser (WARREN, MÜLLER, *A.* 121, 90). Schmelzp.: 270° (B.). — Die Ester krystallisiren.

Amid $C_8H_7N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)(CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Beim Behandeln von Terephtalsäureamid mit rauchender Salpetersäure (WARREN, MÜLLER). — Prismen.

Amidoterephtalsäure $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroterephtalsäure mit Zinn und Salzsäure (WARREN, MÜLLER; BURKHARDT). — Citronengelbe, dünne Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Die Lösungen in Wasser und Basen zeigen eine starke Fluorescenz. — Die Ester krystallisiren.

Dithioterephtalsäure $C_8H_6O_2S_2 = C_6H_4(CO.SH)_2$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Terephtalsäurephenylester mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat (SCHREDER, *B.* 7, 708). — Amorph, nicht unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Terephtalsulfonsäure $C_8H_6SO_7 = C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Terephtalsäure mit stark rauchender Schwefelsäure auf 200° (ASCHER, *A.* 161, 2) oder besser auf 250—260° SCHOOP, *B.* 14, 223). Bei der Oxydation von Sulfamin-p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)$ mit 5procentiger Chamäleonlösung (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1434), von p-Toluylsulfonsäure oder p-Xylylsulfonsäure mit $KMnO_4$ (REMSEN, BURNEY, *Am.* 2, 405, 413). — Hygroskopische Masse. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Terephtalsäure regenerirt (A.). — Zweibasische Säure; die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, aber unlöslich in Alkohol. Sie werden aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, gelatinös gefällt.

Salze: SCHOOP; REMSEN, BURNEY. — $K.C_8H_5SO_7 + H_2O$. Tafeln oder Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißsem (REMSEN, HALL). — $K_3.C_8H_3SO_7 + H_2O$. Warzige Masse, sehr leicht löslich in Wasser (R., B.). — $Ca.C_8H_4SO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Pulver (S.). — $Ba(C_8H_5SO_7)_2 + 5H_2O$. Wird durch Auflösen des zweibasischen Salzes in Salzsäure erhalten (R., B.). Krystalle. — $Ba.C_8H_4SO_7 + H_2O$. Wird durch Fällung erhalten (R., B.). Hält $1\frac{1}{2}H_2O$ und ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich; unlöslich in Alkohol (S.). — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 8H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißsem (R., B.). — $Pb.\ddot{A} + 2H_2O$. — $Ag_3.\ddot{A}$. Krusten.

Amid. *Darstellung.* Aus dem Chlorid mit NH_3 (SCHOOP). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Schwarzfärbung oberhalb 300°.

Nach REMSEN und BURNEY kommt dem „Amide" die Formel $C_8H_8N_2SO_4$ zu, und ist dasselbe ein Sulfinid $NH_2.CO.C_6H_3\langle{SO_2 \atop CO}\rangle NH$. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, viel leichter in heißsem.

2. Säuren $C_9H_8O_4$.

1. (s-)**Uvitinsäure** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : CH_3 = 1:3:5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Mesitylen $C_6(CH_3.H)_3$ mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, FURTENBACH, *A.* 147, 295). Beim Kochen von Brenztraubensäure mit überschüssigem Barytwasser (FINCK, *A.* 122, 184). — *Darstellung.* Man kocht anhaltend Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,4 und 2 Vol. Wasser), löst die ausgeschiedenen Säuren in Soda

. die Lösung mit HCl und destillirt den Niederschlag mit Wasser, wobei Mesitylensäure überde-
lirt und Uvitinsäure zurück bleibt (FITTIG, FURTENBACH). — Feine Nadeln (aus siedendem
sser). Schmelzp.: 287—288°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser,
lslich in kaltem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit
k in CO_2 und Toluol. Erhitzt man aber das Calciumsalz mit $^1/_2$ Thl. $Ca(OH)_2$ bis
Schmelzhitze des Bleies, so tritt Spaltung in CO_2 und m-Toluylsäure ein (BÖTTINGER,
SAY, *A.* 168, 255). Wird von Chromsäuregemisch zu Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$
dirt.

Salze: FITTIG, FURTENBACH. — $K_2.C_9H_6O_4$. — $Ca.C_9H_6O_4 + H_2O$. Kleine, glänzende
stalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Blumenkohlartige Massen;
Wasser leicht löslich. — $Cu.\bar{A}$ (bei 150°). Hellblauer Niederschlag, unlöslich in siedendem
ser. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag; löst sich schwer in siedendem Wasser und krystalli-
aus dieser Lösung.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_4 = (C_2H_5)_2.C_9H_6O_4$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol
l HCl (FITTIG, FURTENBACH). — Krystalle. Schmelzp.: 35°. Unlöslich in Wasser, in
m Verhältniss löslich in Alkohol und Aether.

Nitrouvitinsäuren $C_9H_7NO_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Nitriren
Uvitinsäure entstehen zwei isomere Nitrouvitinsäuren, und zwar die α-Säure in
serer Menge (BÖTTINGER, *A.* 189, 171). — *Darstellung.* Man erwärmt 3—4 Tage lang
hl. Uvitinsäure mit 5—6 Thln. eines Gemenges aus gleichen Gewichtstheilen rauchender
etersäure und Vitriolöl, unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure. Die Flüssig-
wird in das gleiche Volumen kalten Wassers gegossen, der Niederschlag erst mit wenig
em Wasser digerirt und dann aus heißem Wasser umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zu-
st die weniger lösliche α-Säure aus.

. α-Säure $C_9H_7NO_6 + 2H_2O$. Drusen (aus concentrirten wässrigen Lösungen), Nadeln
r Prismen (aus verdünnten). Schmelzp.: 226—227°. Schwer löslich in heißem Wasser.
$K_2.C_9H_5NO_6 + H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.
$Ba.\bar{A} + H_2O$. Lange, feine Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

. β-Säure $C_9H_7NO_6 + {^1/_2}H_2O$. Spitze Rhomboëder. Sehr schwer löslich in kaltem
ser, leichter in heißem. Schmelzp.: 249—250°.

Amidouvitinsäuren $C_9H_9NO_4 = CH_3.C_6H_2(NH_2)(CO_2H)_2$. 1. α-Säure. *Bildung.*
α-Nitrouvitinsäure mit Zinn und Salzsäure (BÖTTINGER). — *Darstellung:* BÖTTINGER,
13, 1934. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 240°.
wer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether; die alkoholische
ung zeigt eine blaue Fluorescenz. Wird von salpetriger Säure in Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$
rgeführt.

. β-Säure. *Bildung.* Aus β-Nitrouvitinsäure und Zinnchlorür (BÖTTINGER). —
ge, hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 250° und schmilzt
255°. Wird von salpetriger Säure in eine Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$ übergeführt.

Uvitinsulfonsäure $C_9H_8SO_7 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : CH_3 : SO_3H$
1:3:5:6). *Bildung.* Bei wiederholtem Abdampfen von Sulfaminuvitinsäure mit
c. Salzsäure (JACOBSEN, *A.* 206, 185). — *Darstellung.* Siehe Sulfaminuvitinsäure. —
ine, derbe, spießige Krystalle (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). Giebt beim Schmelzen
Kali p-Oxyuvitinsäure. — $K.C_9H_7SO_7 + 2H_2O$. Große Blätter oder rhombische Tafeln;
lich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_9H_5SO_7)_2$. Mikroskopische Nadeln. 100 Thle.
ser lösen bei 12,5° 3,23 Thle. Salz; in der Hitze etwas weniger.

Sulfaminuvitinsäure $C_9H_9NSO_6 = CH_3.C_6H_2(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei
Oxydation von Mesitylensulfonsäureamid, o-Sulfaminmesitylensäure $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2.NH_2)$
CO_2H) (HALL, REMSEN, *Am.* 2, 136) oder p-Sulfaminmesitylensäure (JACOBSEN, *A.* 206,
) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 25 g Sulfaminmesitylensäure
K_2CO_3 und 1 l Wasser allmählich mit der Lösung von 50 g $KMnO_4$ in 2 l Wasser, lässt
Stunden lang bei 50—60° stehen, erhitzt dann auf 100° und dampft die filtrirte Flüssigkeit
f $1^1/_2$ l ab. Dann säuert man mit HCl schwach an, filtrirt die gefällte Sulfaminmesitylensäure
entfernt den Rest dieser Säure durch Ausschütteln mit Aether und verdampft die Lösung bis
Krystallbrei. Dieser wird mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure vermengt und mit
her ausgeschüttelt. Der Aether nimmt Sulfaminuvitinsäure auf, während die saure Flüssigkeit
Eindampfen zunächst saures uvitinsulfonsaures Kalium und dann saures sulfamintrimesin-
res Kalium liefert (JACOBSEN). — Sulfaminuvitinsäure existirt nicht im freien Zustande.
den Salzen abgeschieden, geht sie sofort in das Anhydrid $C_9H_7NSO_5$ über, das aus
ser in kleinen Prismen krystallisirt. Schmelzp.: 270—272° (cor.) (J.). Löslich in
Thln. siedendem Wassers, äußerst leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen
Kali p-Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$. Wird von kochender Natronlauge sehr wenig angegriffen,
tet sich aber bei wiederholtem Abdampfen mit conc. Salzsäure in NH_3 und Uvitin-

acetessigester bereitet) mit sehr conc. Kalilauge. $\frac{C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5} + 3KHO =$ $C_{10}H_8O_4.K_2 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$ (RÜGHEIMER, *B.* 14, 428). Phenylcarboxylbernsteinsäure $C_{11}H_{10}O_6$ zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Phenylbernsteinsäure (SPIEGEL, *B.* 14, 873). Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$ zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Toluol und Phenylbernsteinsäure (SPIEGEL, *B.* 14, 1693). Vgl. ferner Phenylfumarsäure $C_{10}H_8O_4$. — Kleine Warzen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 167° (S.). Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Aceton, sehr schwer in CS_2 und $CHCl_3$. — $Ca.C_{10}H_8O_4$. Wird durch Kochen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ gefällt. Bleiben die Lösungen in der Kälte stehen, so scheidet sich das Salz mit $2H_2O$ aus. Es ist fast unlöslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein unlöslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Flocken, fast unlöslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_6O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Säure für sich oder besser mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Schmelzp.: 45—50°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Wird von Soda in die Säure zurück verwandelt.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. **Methylbenzylmalonsäure** $(C_6H_5.CH_2).C(CH_3)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Methyljodid auf Benzylnatriummalonsäureester $C_7H_7.CNa(CO_2.C_2H_5)_2$ oder von Benzylchlorid auf Methylnatriummalonsäureester. $CH_3.C.Na(CO_2.C_2H_5)_2$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 177). — Die freie Säure krystallisirt und schmilzt bei 135°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methylbenzylessigsäure $C_{10}H_{12}O_2$.

Aethylester $C_{15}H_{20}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{11}H_{10}O_4$. Flüssig. Siedep.: 300°. Spec. Gew. = 1,064 bei 19° (gegen Wasser von 15°) (C., B.).

2. **Säure** $C_6H(CH_3)_3.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Durylbenzol $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$ mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (ADOR, MEYER, *J.* 1879, 562). — Nadeln (aus Wasser). — $Ba.C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser fast unlöslich.

5. Säure $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$.

Gebromte Säure $C_{12}H_{13}BrO_4 = C_6H_5.CHBr.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus höchst conc. Bromwasserstoffsäure und dem Anhydrid $C_{12}H_{12}O_4$ der Säure $C_{12}H_{14}O_4$ (FITTIG, *B.* 14, 1825). — Schmilzt unter Zersetzung bei 149°. Wird von heifsem Wasser in CO_2, HBr und die Säure $C_{11}H_{12}O_2$ zerlegt.

6. Santonsäure $C_{15}H_{20}O_4$ s. Santonin.

7. Säuren $C_{22}H_{34}O_4$.

1. **Gurjunsäure.** *Vorkommen.* Im Gurjunbalsam (in England Wood-oil genannt), der in Ostindien und auf den Malaya-Inseln von Dipterocarpus-Arten gewonnen wird (WERNER, *J.* 1862, 461). — *Darstellung.* Man entfernt aus dem Balsam, durch Destillation mit Wasser, ein flüchtiges Oel $C_{20}H_{32}$ und zieht den Rückstand mit Kali aus. — Krystallisirt aus Alkohol in krümligen Massen. Schmelzp.: 220°. Destillirt bei 260° unter Verlust des Krystallisationsvermögens. Löslich in Kali und NH_3. — Das Calcium- und Baryumsalz sind amorph. — $Ag_2.C_{22}H_{32}O_4$. Flockiger Niederschlag.

2. **Metacopaivasäure** (identisch mit Gurjunsäure?). *Vorkommen.* Im Maracaibo-(Copaiva-) Balsam (von Columbien) (STRAUSS, *A.* 148, 153). — *Darstellung.* Man erhitzt den Balsam mit verdünnter Natronlauge zum Kochen, hebt die alkalische Lösung ab, fällt sie mit NH_4Cl, filtrirt und fällt das ammoniakalische Filtrat mit HCl. Der Niederschlag wird getrocknet und in kochendem Weingeist gelöst. — Blätter. Schmelzp.: 205—206°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Natronlauge und NH_3. Zerlegt kohlensaure Salze. — Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. s. w. Niederschläge. — $Cu.C_{22}H_{32}O_4 + H_2O$. Bläulichgrüner Niederschlag. — $Ag_2.C_{22}H_{32}O_4 + H_2O$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

8. Säuren $C_{24}H_{38}O_4$.

Chinovasäure. *Vorkommen.* In der Tormentillwurzel (REMBOLD, *A.* 145, 6). — *Bildung.* Chinovin zerfällt beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure (HLASIWETZ, *A.* 111, 184) oder leichter durch Behandeln mit Natriumamalgam in schwach alkoholischer Lösung (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 537) in Chinovasäure und einen Zucker $C_6H_{12}O_5$ (Mannitan?). $C_{30}H_{48}O_8 + H_2O = C_{24}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_5$. — Wird aus alkalischen Lösungen gallertartig

fällt; der Niederschlag wird, nach längerem Stehen, pulverig. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, wenig in Aether. Schwache Säure. — $K_2.C_{24}H_{36}O_4 + H_2O$. — $Cu.C_{24}H_{36}O_4.3Cu(OH)_2 + 5H_2O$. Hellblaue Fällung, erhalten aus dem Ammoniaksalz mit $CuSO_4$. — $Ag_2.C_{24}H_{36}O_4$. Voluminöser Niederschlag; äufserst lichtempfindlich.

C. Einbasische Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

Aldehydsäuren $C_8H_6O_4 = C_6H_3(OH)(CO_2H)(CHO)$. Gleichwie die Phenole, beim Behandeln mit Chloroform und Natronlauge, CO aufnehmen und in Aldehyd übergehen, ebenso vermögen auch die Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ sich in Aldehydsäuren umzuwandeln. $C_6H_4(OH).CO_2H + CHCl_3 + 4NaOH = C_6H_3(OH)(COH).CO_2Na + 3NaCl + 3H_2O$. Auch hier tritt der Aldehydrest CHO in die p- und o-Stellung zum Phenolhydroxyl.

Die Aldehydsäuren sind fest, verbinden sich mit Alkalidisulfiten und werden durch Oxydationsmittel (am besten durch Schmelzen mit Kali) in die zugehörigen zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_5$ übergeführt. Mit Eisenchlorid geben sie eine Färbung.

1. **(v-)m-Aldehydosalicylsäure** $C_8H_6O_4 + H_2O(CO_2H:OH:CHO = 1:2:3)$. *Bildung.* Entsteht, neben der (a-)m-Aldehydosalicylsäure, beim Behandeln von Salicylsäure mit $CHCl_3$ und Natron (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1268). — *Darstellung.* 30 g Salicylsäure werden in 100 ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,35) und 5—10 g Chloroform zum lebhaften Sieden erhitzt. Ist das Chloroform gelöst, so lässt man langsam neue Mengen $CHCl_3$ und später auch abwechselnd Natronlauge nachfliefsen, so dass in 4—5 Stunden 150 ccm Natronlauge und 45—46 g $CHCl_3$ verbraucht werden. Dann wird mit HCl neutralisirt und die filtrirte Lösung, nach starkem Ansäuern durch HCl, mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge concentrirt man etwas und schüttelt sie dann mit 80—100 ccm Natriumdisulfitlösung (spec. Gew. = 1,35) und 40—50 ccm Wasser. Die wässrige Schicht wird abgehoben und (auf je 100 ccm der angewandten Disulfitlösung) mit 40 ccm Vitriolöl und 40 ccm Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Dadurch wird die a-Aldehydsäure gefällt; man filtrirt die Lösung, sobald sie auf 60° erkaltet ist. Das Filtrat schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether, löst den Rückstand in mäfsig verdünntem Ammoniak, fällt mit $CuSO_4$, giebt NH_3 hinzu, bis sich ein Theil des Niederschlages mit blauer Farbe löst und erhitzt zum Sieden. Alle v-Säure wird jetzt gefällt und aus dem Filtrate vom Kupferniederschlage kann noch a-Säure gewonnen werden (TIEMANN, REIMER, *B.* 10, 1563). — Wendet man von Anfang an viel überschüssiges Chloroform und Natron an, so entsteht zugleich Salicylaldehyd, der sich durch Destillation mit Wasser, von den Aldehydsäuren trennen lässt. — Feine, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Löslich in 15—16 Thln. Wasser bei 100° und in 1500—1600 Thln. bei 23—25°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwach blauviolette Fluorescenz. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Liefert beim Glühen mit Kalk Salicylaldehyd. Geht beim Schmelzen mit Kali in v-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ über. Löst sich, in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ Niederschläge von basischen Salzen ($Ca.C_8H_4O_4$). — Das Kupfersalz ist ein gelatinöser, in überschüssigem Ammoniak löslicher Niederschlag. Aus dieser Lösung fällt beim Kochen ein körniges, hellblaues, in NH_3 unlösliches Salz $Cu.C_8H_4O_4$ (bei 100°) aus (Unterschied der v-Aldehydosäure von der a-Säure).

2. **(a-)m-Aldehydosalicylsäure** $(CO_2H:OH:CHO = 1:2:5)$. *Bildung* und *Darstellung* siehe (v-)m-Aldehydosalicylsäure. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 248—249°. Löslich in 145—150 Thln. Wasser bei 100° und in 2600—2700 Thln. bei 25°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, unlöslich in Chloroform. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. Löst sich in Natronlauge farblos auf. Giebt beim Glühen mit Kalk p-Oxybenzoëaldehyd. Geht beim Schmelzen mit Kali in m-Oxyisophtalsäure über. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. s. w. Niederschläge von basischen Salzen. — Das Kupfersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak; die Lösung trübt sich nicht beim Kochen. — Die Verbindung mit $NaHSO_3$ ist in Wasser leicht löslich.

3. **p-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure** $(CO_2H:OH:CHO = 1:3:4)$. *Bildung.* Entsteht, neben o-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure, bei fünfstündigem Kochen von 28 g m-Oxybenzoësäure mit 150 ccm (30 procentiger) Natronlauge und 35 g $CHCl_3$ (TIEMANN, LANDSHOFF, *B.* 12, 1334). — *Darstellung.* Nach dem Abdestilliren des freien Chloroforms säuert man die Lösung mit HCl an und filtrirt die gefällte p-Säure ab. Die gelöst gebliebene o-Säure wird durch Aether ausgezogen. Zur Reinigung löst man die gefällte p-Säure in Aether, schüttelt die Lösung mit $NaHSO_3$ und zerlegt die Sulfitlösung mit H_2SO_4. — Nadeln. Schmelzp.: 234°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Lösung in Natronlauge ist tief gelb

erhitzt 2 Thle. Phtalylessigsäure mit $1^3/_4$ Thl. trocknem Brom und 10 Thln. C
auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2200). — Lange, flache Nadeln (aus wässr
Schmelzp.: 232—235°. Zersetzt sich beim Behandeln mit Alkalien oder
mit Wasser auf 180—200°, unter Abgabe von HBr.

2. Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4.C_2O_2.CH.CH_2.CO_2H = C_6H_4$
CO_2H (?). *Darstellung.* Man kocht $^3/_4$ Stunden lang 1 Thl. Phtalsäureanhydrid
pionsäureanhydrid und 0,2 Thln. Natriumpropionat und krystallisirt das Produkt
centiger Essigsäure und dann aus Alkohol um (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1013). —
Schmelzp.: 245—248°. Geht durch Lösen in kalter Natronlauge in Benzoyl
säure $C_{11}H_{10}O_5$ über; zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Alkali in
piophenoncarbonsäure $C_2H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$. Durch Erhitzen mit Jodwasse
Phosphor auf 200° tritt Reduktion zu o-Propylbenzoësäure $C_3H_7.C_6H_4.C$
Natriumamalgam entsteht das Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4$ der Säure $C_{11}H_{12}O_5$.
Feinpulveriger Niederschlag.

Amid $C_{11}H_9NO_3 = C_{11}H_7O_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Fällen der Lösun
propionsäure in überschüssigem Ammoniak mit HCl. — Blättchen. Schmel

Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phtalylpro
Vitriolöl auf 100°. $2C_{11}H_8O_4 = C_{20}H_{14}O_3 + 2CO_2 + H_2O$ (GABRIEL, M
1680). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235—237°. Unlös
und wässrigen Alkalien.

3. Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$. *Vorkommen.* Im Guajakharz. — *Dar*
kocht $1/_2$ Stunde lang 1 Thl. Harz mit $1/_2$ Thl. zu Milch gelöschtem Kalk, filtrir
Niederschlag mit kochendem Alkohol aus. Von der alkoholischen Lösung wird
destillirt und der Rückstand in warmer Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) gelöst
tallisirte Natriumsalz presst man ab, krystallisirt es aus natronhaltigem Wasser
es durch HCl. Die freie Säure krystallisirt man aus conc. Essigsäure um (HLAS
267; vrgl. *A.* 112, 183). — Nadeln (aus Essigsäure); wird aus der alkohol
durch Wasser, oder aus der alkalischen Lösung durch HCl, als weiches
Schmilzt bei 75—80° (H.) und verliert dabei 1 Mol. H_2O (HADELICH, *J.* 1862
in weniger als 2 Thln. Alkohol oder Aether; löslich in verdünnter Kalilauge,
in NH_3. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend (HADELICH); sie gie
chlorid eine intensiv grasgrüne Färbung, aber auf Zusatz von Chlorwasser we

...WETZ, *A.* 119, 277; vrgl. PELLETIER, DEVILLE, *A.* 52, 404; EBERMAYER, *J.* 1854, 612). ...ättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich ...lkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt. ... sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung grün und zu... dunkelblau; dieselbe Blaufärbung tritt auch in der Kälte ein, wenn man zur schwefel... Lösung etwas Braunstein zusetzt (HLASIWETZ, *A.* 119, 279). Reagirt neutral, ver...t sich aber mit Basen.

Salze: HLASIWETZ, *A.* 119, 278. — $Na.C_{19}H_{21}O_8 + H_2O$. Blättchen. — $K.C_{19}H_{21}O_3$ — $1^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Pyroguajacin in kochender Kalilauge. Krys...irt aus Alkohol in Prismen. Färbt sich bei 100° grünlich und dann schmutzigblaugrün.

...chicerinsäure $C_{30}H_{46}O_4$ — s. Bestandtheile der Ditarinde (indifferente Stoffe).

...lemisäure $C_{35}H_{56}O_4$. Bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung ...Amyrins zurück (BURI, *J.* 1878, 983). — Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 215°. ...öslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Linksdrehend. — $K.C_{35}H_{55}O_4$ ...$18H_2O$. — Ag.Ā.

CXXVI. Säuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

...äuren $C_{12}H_8O_4$.

... *α*-Naphtalindicarbonsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure ... erhalten durch Destillation von 1 Thl. *α*-naphtalindisulfonsaurem Alkali mit $1^1/_2$ Thln. ...N. Das gebildete Nitril zerlegt man durch Kochen mit Kali und Fuselöl (EBERT, ...z, *B.* 9, 606). — Wird aus den Salzen, durch Säuren, amorph gefällt; krystallisirt ... Alkohol in feinen Nadeln. Schmilzt hoch über 300° unter Zersetzung. Sehr wenig ...ich in siedendem Benzol und Eisessig, etwas mehr in siedendem Alkohol. Zerfällt ...m Glühen mit $Ca(OH)_2$ in CO_2 und Naphtalin. Die Salze sind meist wenig löslich. $Ca.C_{12}H_6O_4 + 4H_2O$. Kleine Nadeln; wenig löslich in Wasser, fällt durch Weingeist gela... heraus. — Ag_2.Ā. Amorphes, unlösliches Pulver.

Nitril $C_{10}H_6(CN)_2$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 267—268°. Ziemlich ...ich in siedendem Alkohol. Sublimirt leicht (EBERT, MERZ).

... *β*-Naphtalindicarbonsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril entsteht bei ... Destillation von *β*-naphtalindisulfonsaurem Alkali mit KCN (EBERT, MERZ, *B.* 9, 606). ... Gleicht sehr der *α*-Naphtalindicarbonsäure. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich ...siedendem Benzol oder Eisessig. Die Salze sind weniger löslich als die entsprechen... Salze der *α*-Säure. — $K_2.C_{10}H_6O_4 + ^1/_2H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — ...Ā + $3^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, nahezu unlöslich in Wasser. — Ag_2.Ā. ...orphes, unlösliches Pulver.

Nitril $C_{10}H_6(CN)_2$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 296—297°. Fast un...ich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol (EBERT, MERZ).

... *γ*-Naphtalindicarbonsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril entsteht durch ...tillation von bromnaphtalinsulfonsaurem Alkali (gebildet durch Lösen von $C_{10}H_7Br$ ...H_2SO_4) mit KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 309). — Mikroskopische ...eln. Schmilzt nicht bei 240°. Unlöslich in kochendem Wasser. — $Ba.C_{10}H_6O_4 +$ ...O. Kleine Krystallkörner; sehr leicht löslich in Wasser.

Nitril $C_{10}H_6(CN)_2$. Lange dünne Nadeln. Schmelzp.: 204°. Schwer löslich in ...ohol und Aether (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS).

... *δ*-Naphtalindicarbonsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure ...steht bei der Destillation eines Alkalisalzes der einfach gebromten *α*-Naphtalinsulfon...re mit KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). — Das Nitril $C_{10}H_6(CN)_2$ bildet kleine ...deln, schmilzt bei 236°; löst sich leicht in Alkohol.

... *ε*-Naphtalindicarbonsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril entsteht bei ... Destillation von brom-*β*-naphtalinsulfonsaurem Alkali (aus *β*-$C_{10}H_7.SO_3H$ und Brom) ... KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). — Das Nitril bildet kleine Nadeln. Schmelzp.: ...°. Leicht löslich in Alkohol.

... Naphtalsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Acenaphten ...H_{10} mit Chromsäuregemisch (BEHR, DORP, *A.* 172, 266). — *Darstellung.* Man erwärmt ...de je 5 g Acenaphten mit 30 g $K_2Cr_2O_7$, 45 g H_2SO_4 und 150 g H_2O. Die unlöslich ab...schiedene Naphtalsäure kocht man mit Alkohol aus und sublimirt das Ungelöste. — Wird ... den Salzen durch Säuren in feinen Nadeln gefällt. Fast unlöslich in Wasser, wenig

Alkohol. — Ba.$C_{14}H_6(NO_2)_2O_4 + 6H_2O$. Lange, feine Nadeln. Leicht löslich in h Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

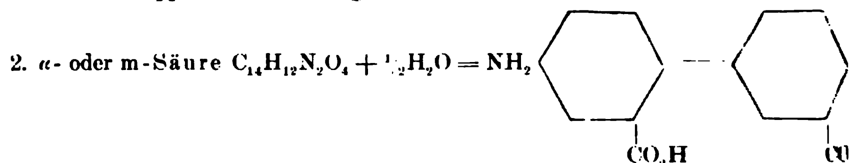
Methylester $C_{16}H_{12}N_2O_8 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_4.(CH_3)_2$. Kleine, gelbe, monokline Pri (aus Toluol). Schmelzp.: 177—178°. Schwer löslich in Alkohol (SCHULTZ).

2. *β*-**Säure**. *Bildung*. Entsteht beim Oxydiren von rohem Dinitrophenanthrenchinon und beim Nitriren von Diphensäure (SCHULTZ, *A.* 203, 105). — *Darstellung*. Man Dinitrophenanthrenchinon dar und kocht dasselbe mit Alkohol und schliefslich mit Eisessig um *β*-Dinitrophenanthrenchinon auszuziehen. Die alkoholischen und essigsauren Filtrate w mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit Chromsäuregemisch gekocht. Die erhaltene bindet man an Baryt und scheidet dadurch zunächst schwer lösliches *α*-dinitrodiphens Baryum ab. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 297°. Sehr schwer lich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Die Salze sind in Wasser viel leichter lö als jene der *α*-Säure. — Ba.A + $4H_2O$. Grofse, blassgelbe, trikline Prismen.

Methylester $C_{16}H_{12}N_2O_7 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_4.(CH_3)_2$. Blassgelbe, monokline Ta Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol.

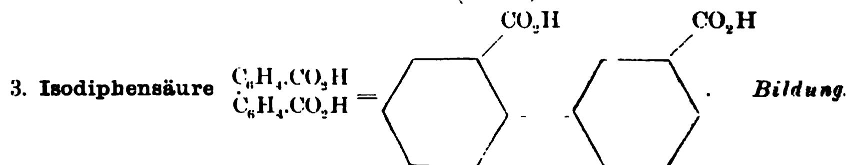
Diamidodiphensäure $C_{14}H_{12}N_2O_4 = \frac{NH_2.C_6H_3.CO_2H}{NH_2.C_6H_3.CO_2H}$. 1. o-**Säure**. *Bildung*. Kochen der isomeren o-Hydrazobenzoësäure mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 7, 1612). — aus der ammoniakalischen Lösung, durch Essigsäure, als zeisiggrüner, aus feinen N bestehender Niederschlag gefällt. Wenig löslich in Alkohol und Aether bei Siede — Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe, in kaltem Wasser unlösliche Nadeln.

2. *α*- oder m-**Säure** $C_{14}H_{12}N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O = NH_2$



Bildung. Bei der Reduktion von *α*-Dinitrodiphensäure mit Zinn- und Salzsäure (ST *B.* 10, 76; SCHULTZ, *A.* 196, 26). Beim Kochen von m-Hydrazobenzoësäure mit Sal oder von m-Azobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 7, 1609; SCHULT Pulver oder kurze Nadeln. Kaum löslich in Aether, schwer in Wasser und Al Zerfällt beim Glühen mit CaO oder BaO in CO_2, Benzidin und Diamidofluoren, wi beim Glühen des Baryumsalzes mit BaO fast nur Benzidin entsteht. Beim Glüh Säure mit Natronkalk wird nur Diamidofluoren erhalten. Zersetzt sich bei 170° theilweiser Schmelzung und Bildung einer amorphen, unlöslichen Amidosäure, die Glühen mit Kalk nur Diamidofluoren liefert (SCHULTZ). Erwärmt man eine I der *α*-Diamidodiphensäure in Vitriolöl mit einer Spur rauchender Salpetersäure, so sich die Lösung braun, hierauf intensiv grün, dann wieder braun und schliefslich (empfindliche Reaktion) (SCHULTZ). Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $Ag_2.C_{14}H$ + H_2O. Amorpher Niederschlag; wandelt sich bald in kleine Blättchen um (GRIESS). — $C_{14}H$ 2HCl. Säulen. — $C_{14}H_{12}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Warzen oder rhombische und Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (GRIESS).

3. **Isodiphensäure** $\frac{C_6H_4.CO_2H}{C_6H_4.CO_2H} =$



. *Bildung*. Schmelzen von Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ mit Aetzkali (FITTIG, GEBHA 193, 155; FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 9). — Kleine Nadeln (aus heifsem W Schmelzp.: 216°. Schwer löslich in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, lei Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit CaO in CO_2, Diphenylenketon und sehr wen phenyl. Wird von Chromsäuregemisch leicht zu Isophtalsäure oxydirt. — Ca.$C_{14}H$ $2H_2O$. Krusten; das einmal abgeschiedene Salz löst sich nur äufserst schwer wieder in (F., G.). — Ba.Ā + $6H_2O$. Prismen leicht löslich in Wasser. Das einmal abgeschieden löst sich nur langsam wieder auf (F., G.). — Ag_2.Ā. Niederschlag, wenig löslich in sied Wasser (G.).

Methylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_8O_4.(CH_3)_2$. *Darstellung*. Durch Vermischen einer L der Säure in Holzgeist mit dem gleichen Volumen Vitriolöl (FITTIG, LIEPMANN). — K trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5°.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_8O_4.(C_2H_5)_2$. Dicke Flüssigkeit (F., L.).

Säuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. Benzylisophtalsäure $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Reduktion von Benzoylisophtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ oder von Benzhydrylisophtalsäure $C_{15}H_{12}O_5$ mit Natriumamalgam (ZINCKE, *B.* 9, 1765). — Krystallpulver. Schmelzp.: 242—243°. Fast unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in $CHCl_3$ und Toluol, leicht in Alkohol, Aether und Aceton. — Ca.Ä + H_2O. — Ba.Ä. Krystallpulver, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Aethylester $C_{19}H_{20}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{15}H_{10}O_4$. Dickes Oel.

2. Benzylterephtalsäure $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ mit Zink und Salzsäure (WEBER, *J.* 1878, 403). — Ba.Ä. Pulver, löslich in Wasser und Alkohol.

3. Säure $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. **Einfachgebromte Säure** $C_{15}H_{11}BrO_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_2Br(CH_3).OH$. *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen einer Lösung von 6 Thln. Brom in 6 Thln. Eisessig in die Lösung von 1 Thl. o-Kresolphtaleïn (s. Säure $C_{22}H_{20}O_5$) in 10 Thln. Alkohol und mehrtägiges Stehen der Lösung. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit Aether gewaschen, dann in heifsem Alkohol gelöst und zur Lösung heifses Wasser gesetzt (GRAUDE, *A.* 202, 159). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 228°. Löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 150° ein Anthrachinonderivat. — $Ba.C_{15}H_9BrO_4$ (bei 115°). Kleine, gelbe Krystalle.

Chlorid $C_{15}H_{10}BrO_3Cl = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_2Br.Cl(CH_3)$. Beim Erhitzen der Säure $C_{15}H_{11}BrO_4$ mit PCl_5 entsteht das ölige, nicht flüchtige Chlorid $C_{15}H_9BrO_2Cl_2$, das mit Wasser in HCl und das Chlorid (Säure) $C_{15}H_{10}BrO_3Cl$ zerfällt. Dieses krystallisirt aus Eisessig in kleinen Krystallen, schmilzt bei 208—210° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig.

Säuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. Dibenzyldicarbonsäuren. a. α-Säure $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2H\\C_6H_5.CH.CO_2H\end{matrix} + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit alkoholischem Cyankalium (FRANCHIMONT, *B.* 5, 1048). Beim Behandeln von Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam, in stark verdünnter, alkalischer Lösung (REIMER, *B.* 14, 1802). — Dicke Prismen (aus Wasser), feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure), grofse rautenförmige Tafeln (aus Benzol oder Aether). Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 183°, wird dann sogleich fest und schmilzt wieder bei 220° (Anhydridbildung). Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° völlig in β-Dibenzyldicarbonsäure um. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2, Dibenzyl und Stilben. Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen, mit CrO_3 und Essigsäure entstehen Benzoësäure und eine in Wasser unlösliche Säure, die aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. Die Alkalisalze der α-Dibenzyldicarbonsäure sind wenig löslich in kaltem Wasser. Das Ca-, Ba- und Zn-Salz sind in Wasser wenig lösliche, krystallinische Niederschläge, die sich ziemlich leicht und unzersetzt in kochender, verdünnter Essigsäure lösen.

Aethylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4.(C_2H_5)_2$. Silberglänzende Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. Sehr leicht löslich in Alkohol (REIMER).

Aethylestersäure $C_{18}H_{18}O_4 = (C_2H_5).C_{16}H_{13}O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (FRANCHIMONT). Krystalle. Schmelzp.: 140°.

Anhydrid $C_{16}H_{12}O_3$. Entsteht sowohl beim Schmelzen der α- wie der β-Dibenzyldicarbonsäure (REIMER). — Amorphe, gelbliche, tiefgrün fluorescirende Masse. Löst sich leicht in $CHCl_3$ und bleibt beim Verdunsten krystallinisch zurück. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Verbindet sich mit Wasser langsam zu Dibenzyldicarbonsäure.

Dinitrodibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dibenzyldicarbonsäure in kalter, rauchender Salpetersäure (REIMER). — Amorphe, spröde Masse. Die über H_2SO_4 getrocknete Säure hält $1H_2O$. Sie schmilzt allmählich über 100°, wird bei 150° fest und schmilzt zum zweiten Male bei 226°. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten ölig aus. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Liefert mit CrO_3 und Eisessig p-Nitrobenzoësäure und eine zweite in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr schwer lösliche Säure.

b. β-Dibenzyldicarbonsäure $\begin{matrix}C_6H_5.C(CO_2H)_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben der α-Säure, durch Behandeln von Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam. Lässt sich von der α-Säure trennen durch Darstellung der Baryumsalze (REIMER). Die α-Säure

wandelt sich bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 200° völlig in die β-S um. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Unlöslich in Wasser, sehr sc löslich in Benzol und Eisessig, leichter in Alkohol. Wandelt sich beim Erhitzen überschüssigem Barytwasser auf 200° in die α-Säure um. Beim Schmelzen der β-S entsteht das Anhydrid der α-Säure. Verhält sich gegen Oxydationsmittel wie die α-S liefert mit CrO_3 und Essigsäure nur Benzoësäure. Zerfällt beim Glühen mit Ka CO_2, Dibenzyl und Stilben. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen CO_2 und Dibe dicarbonid. — Das Ammonium-, K-, Ca- und Ba-Salz sind in Wasser leicht löslich

Aethylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4.(C_2H_5)_2$. Kleine, glanzlose Nadeln. Schm 136°. Wenig löslich in kaltem Alkohol (R.). — Die Darstellung einer Estersäure (C $C_{16}H_{13}O_4$, durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl, gelingt nicht.

Nitril (der β-Säure?) (Dicyandibenzyl) $C_{16}H_{12}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CN \\ C_6H_5.CH.CN \end{matrix}$. *Bild*

Beim Behandeln von Dicyanstilben $C_{16}H_{10}(CN)_2$ mit Zink- und Salzsäure (Reim 13, 747) oder mit Natriumamalgam. Aus Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ überschüssigem (alkoholischem) Kali (Reimer, *B.* 14, 1799). — Kleine Nadeln (a kohol). Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. In schwerer löslich als Dicyanstilben. Liefert bei anhaltendem Kochen mit alkoholi Kali NH_3 und harzige Produkte; mit Salzsäure entsteht, bei 200°, β-Dibenzyldicarbo

Dinitrodibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4$. *Darstellung.* Wie die entspre α-Säure (Reimer). — Schmelzp.: 242°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer lösl Alkohol. Giebt mit CrO_3 und Eisessig nur p-Nitrobenzoësäure.

Diamidodibenzyldicarbonsäure (?) $C_{16}H_{12}(NH_2)_2O_4$. *Bildung.* Beim Koch Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid mit Zinnchlorür (Reimer, *B.* 14, 1802). — Un in neutralen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Wird a alkalischen Lösung durch Essigsäure als ein sehr feines, gelbes Krystallpulver Schmelzp.: 280°.

Dibenzyldicarbonid $C_{16}H_{10}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α- oder β-Di dicarbonsäure mit Vitriolöl (Reimer, *B.* 14, 1806). — Glänzende, zugespitzte B (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Wird von NH_3 und verdünnten Alkalien nicht angegriffen; beim Koch conc. Kalilauge entsteht ein Pulver, das sich sehr schwer in Alkohol, aber le $CHCl_3$ löst.

2. **Säure** $C_{16}H_{14}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphtalyl $C_{16}H_8O_4$ (s. 15 Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Graebe, *B.* 8, 1055). — Zweibasisch. Giel Glühen mit Kalk einen Kohlenwasserstoff.

4. Säuren $C_{18}H_{18}O_4$.

1. o-**Aethylenbenzylcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ *stellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. o-Aethylenbenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_6$ mit Jodwasserstoffsäure (60%) und 4 Thln. amorphem Phosphor auf 160° (Gabriel, Mic 10, 2208). — Kleine Krystallwarzen. Schmelzp.: 196—198°. Unlöslich in Wasse löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. — $Ag_2.C_{18}H_{16}O_4$. Unlöslicher Nied

2. **Hydropolyporsäure** — s. Polyporsäure $C_{18}H_{14}O_4$.

CXXVIII. Säuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Säuren $C_{15}H_{10}O_4 = \overset{O-CO}{C_6H_5.\dot{C}H.\dot{C}_6H_3.CO_2H}$ (?).

1. **Säure.** *Bildung.* Durch Behandeln von Benzoylisophtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ n und Salzsäure. — Ist als das Anhydrid der Säure $C_{15}H_{12}O_5$ (s. d.) beschrieben.

2. **Säure.** *Bildung.* Durch Behandeln von Benzoylterephtalsäure mit Zi Salzsäure — s. Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{12}O_5$.

2. Diphenylfumarsäure (Stilbendicarbonsäure) $C_{16}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C.CO_2H \\ \| \\ C_6H_5.C.CO_2H \end{matrix}$ (

B. 13, 742). — Die freie Säure existirt nicht: aus ihren Salzen abgeschieden, ze sofort in Wasser und ihr Anhydrid. Das Kalksalz liefert beim Glühen mit CaO $C_{14}H_{12}$. — Das **Kaliumsalz** krystallisirt in langen Nadeln, die sich schwer in Alkoh — Das **Calciumsalz** ist in Wasser ziemlich löslich. — Das **Baryumsalz** ist ein krystal

ser fast unlöslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_{16}H_{10}O_4$. Amorph, unlöslich in Wasser. — $H_{11}O_4$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt bei vorsichtigem Erin Ag_2O, H_2O und Anhydrid.

ethylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{16}H_{10}O_4.(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und (REIMER). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). Nicht destillirbar. Schwer löslich tem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

nhydrid $C_{16}H_{10}O_3$. Entsteht in kleiner Menge, neben viel Benzoësäure, bei der Eing von Brom auf bis zu 230—240° erhitzte Phenylessigsäure $C_8H_8O_2$ (R.). — Feine Nadeln ässrigem Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, enig löslich in heifsem. Unlöslich in kalten Alkalicarbonaten, schwer löslich in Verbindet sich nicht mit Brom. Eine alkalische Lösung des Anhydrids reducirt, Kochen, Silber- und Kupferlösungen und wird durch $KMnO_4$, schon in der Kälte, nzoësäure oxydirt. Liefert mit Natriumamalgam α- und β-Dibenzyldicarbonsäure.

nid $C_{16}H_{10}O_2.NH$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Anhydrids mit wässrigem Ammoniak 0°. Aus dem Nitril und alkoholischem Kali, in der Kälte (REIMER). — Grofse, Nadeln. Schmelzp.: 213°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit Kalilauge in Diphenylfumarsäure über. che Säure; giebt mit ammoniakalischer Silberlösung ein krystallisirtes Silbersalz.

itril (Dicyanstilben) $C_{16}H_{10}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.CN \\ \| \\ C_6H_5.C.CN \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von lbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ (Einwirkungsprodukt von Brom auf Benzylcyanid) 0—180° oder besser durch Erhitzen mit (1/3 Thl.) KCN und Alkohol (REIMER, *B.* 98; vrgl. *B.* 13, 742). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 158°. Unlöslich in r, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Benzol, CS_2 und bes in $CHCl_3$. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali NH_3, Diphenylfumarund daneben kleine Mengen von Blausäure und Benzoësäure. Geht beim Behandeln atriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure in Dicyandibenzyl $C_{14}H_{12}(CN)_2$ über.

onitril $C_{16}H_{10}N_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Dicyanstilben, Erhitzen des Reaktionsproduktes von (1 Mol.) Brom auf Benzylcyanid auf 160—180° ER, *B.* 14, 1800). Durch kaltes Benzol werden Dicyanstilben u. s. w. entfernt. — elbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 242°. t bei mehrtägigem Kochen mit sehr concentrirtem, alkoholischem Kali in NH_3 und äure $CN.C_{14}H_{10}.CO_2H$ (?), die bei 222° schmilzt, sich in Wasser nicht löst, aber h leicht in Alkohol. Mit Salzsäure liefert, sie bei 150°, einen stickstoffhaltigen, lisirten Körper.

initrostilbendicarbonsäure $C_{16}H_{10}N_2O_8 = [C_6H_4(NO_2).C.CO_2H]_2$. *Bildung.* Das drid dieser Säure entsteht beim Eintragen von Stilbendicarbonsäureanhydrid in rauchende Salpetersäure (REIMER, *B.* 14, 1801). — Das **Anhydrid** ist ein durcher Firnifs (aus $CHCl_3$). Wird bei 73° weich. Unlöslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Alkalien. Liefert kalischer Chamäleonlösung nur p-Nitrobenzoësäure. Giebt mit Baryt ein in Wasser llösliches Baryumsalz. Beim Behandeln mit Zinnchlorür entsteht Diamidodibenzylonsäure $C_{16}H_{12}(NH_2)_2O_4$ (?).

tropasäuren $C_{18}H_{16}O_4$ — s. S. 1412.

CXXIX. Säuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

ren $C_{15}H_8O_4$.

-Anthrachinoncarbonsäure $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen Iethylanthracen $C_{15}H_{12}$ (WEILER, *B.* 7, 1186; O. FISCHER, *B.* 7, 1196) oder von iracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ (LIEBERMANN, RATH, *B.* 8, 248) mit CrO_3 und Essig- Die Säure aus Methylanthracen liefert ein lösliches Baryumsalz, die Säure aus acencarbonsäure ein unlösliches. Vielleicht sind daher die auf beide Arten darge- a Säuren $C_{15}H_8O_4$ nicht identisch (LIEBERMANN, *A.* 183, 168). — Gelbliche Säulen Alkohol). Schmelzp.: 282—284°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. chwer löslich in Eisessig und absolutem Alkohol, leicht in Aceton, fast unlöslich her, Benzol, $CHCl_3$ und in überschüssigem Natron. Liefert, mit Zinkstaub und uge gekocht, die für Anthrachinon charakteristische Färbung. Zerfällt beim Ueberüber glühenden Asbest glatt in CO_2 und Anthrachinon. Löst sich in Natriumacetat

und Ammoniumoxalat und wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt. beim Erhitzen mit Natron in Oxyanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_5$ über. — $Ca(C_{15}$ (bei 130°). — Ba.$Ä_2$ (bei 130°). Krystallinisch (LIEBERMANN, RATH).

2. γ-**Anthrachinoncarbonsaure** $C_{14}H_7O_2(CO_2H)$. *Darstellung.* Durch allmäh Eingießen einer wässrigen Lösung von CrO_3 in eine kochende, eisessigsaure Lösung von thracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ (LIEBERMANN, BISCHOFF, *B.* 13, 49). — Lange, hellgelbe Na (aus Eisessig). Schmelzp.: 285°. Zeigt mit Natronlauge und Zinkstaub eine Rothfärb Die alkalischen Lösungen fluoresciren nicht. — Das Baryumsalz ist sehr schwer lö (Unterschied von der β-Säure).

3. **Phenanthrenchinoncarbonsäure** $\begin{matrix}CO.C_6H_4\\CO.C_6H_3.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln Phenanthrencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (SCHULTZ, *A.* 196, 14). — Be die Farbe des Phenanthrenchinons. Schmilzt oberhalb 315°. Löst sich in Natriumdi fitlösung (Unterschied von Phenanthrencarbonsäure).

2. Methylantrachinoncarbonsäure $C_{16}H_{10}O_4 = CH_3.C_{14}H_6O_2.CO_2H$. *Bildung.* steht, neben Dimethylanthrachinon und Antrachinondicarbonsäure, bei längerem Ko von Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ mit CrO_3 und Essigsäure (WACHENDORFF, ZINCKE 10, 1483). Man löst das gebildete Säuregemenge in wenig Soda und fällt, durch f Natron, das methylanthrachinoncarbonsaure Salz aus. — Flocken. Schmelzp.: 244– Sublimirt zum Theil unzersetzt in kleinen Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkoh

3. Polyporsäure $C_{18}H_{14}O_4$. *Vorkommen.* Im freien Zustande in Pilzen oder Schwäm (von der Familie Polyporus), die auf der Rinde kranker oder abgestorbener E wachsen. Diese Pilze sind gelb gefärbt und färben sich auf Zusatz von verdün Ammoniak durch die ganze Masse tief violett (STAHLSCHMIDT, *A.* 187, 177). — *stellung.* Die mit Wasser gewaschenen Pilze werden mit verd. Ammoniak übergossen un Lösung nach 24 Stunden durch HCl gefällt. Den Niederschlag löst man in verdünnter lauge und versetzt die Lösung mit überschüssiger, concentrirter Kalilauge. Das nach me Stunden ausgeschiedene polyporsaure Kalium wäscht man erst mit Kalilauge (spec. Ge 1,06–1,10), dann mit Alkohol (von 70 %), krystallisirt es wiederholt aus Wasser um und legt es endlich durch HCl. — Ausbeute: 43,5 % vom Gewicht der bei 100° getrock Pilze. — Kleine, schellackfarbige, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Vollkommen u lich in Wasser, Aether, CS_2, Benzol, sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und kochendem Al (von 95 %). Schmilzt etwas über 300°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzun Blättchen. Löst sich in Alkalien mit derselben tief purpurvioletten Farbe wie K Liefert beim Kochen mit Kalilauge Hydropolyporsäure $C_{18}H_{18}O_4$ und eine Säure $C_{20}H$ Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Benzol. — Zweibasische Säure. — $(NH_4)_2.C_{18}H_{12}$ $2H_2O$. Tief dunkelviolette, monokline Krystalle. Verliert bei längerem Liegen an der rasch bei 100°, alles Ammoniak. — $Na_2.C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Violette Nadeln, leicht lösl Wasser, unlöslich in conc. Natronlauge. — $K_2.Ä + 2H_2O$. Tief purpurviolette, mono Krystalle. — Mg.Ä + $3H_2O$. Hellviolette Nadeln, ganz unlöslich in Wasser. — Ca.$Ä_2$ + Feine, hellviolette Nadeln, die beim Kochen, ohne Aenderung der Zusammensetzung, in hell monokline Krystalle übergehen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Sr.Ä + H_2 Ba.Ä + $4H_2O$. Feine, pfirsichblüthfarbene Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. Wi sich bei längerem Kochen mit Wasser in dunkelviolette, monokline Oktaëder Ba.Ä + um. — Ag_2.Ä. Unlöslicher Niederschlag.

Methylester $C_{20}H_{18}O_4 = (CH_3)_2.C_{18}H_{12}O_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz CH_3J. — Morgenrothe, monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 187° (ST.).

Aethylester $C_{22}H_{22}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{18}H_{12}O_4$. Lange, gelbe Nadeln oder orange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134° (ST.).

Diacetylpolyporsäure $C_{22}H_{18}O_6 = C_{18}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Erh von Polyporsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150—170° (ST.). — Gelbe Nadeln. Schme 205°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird verdünnten Alkalien, in der Hitze, in Essigsäure und Polyporsäure zerlegt.

Dinitropolyporsäure $C_{18}H_{12}(NO_2)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Poly säure in conc. Salpetersäure; daneben entstehen Benzoësäure und etwas Pikrinsäure (ST SCHMIDT, *A.* 195, 369). — Krystalle. Schmelzp.: 230°. Wenig löslich in kaltem Wa leicht in heißem und in Alkohol.

Hydropolyporsäure $C_{18}H_{18}O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben einer Säure $C_{20}H$ bei längerem Kochen von Polyporsäure mit mäßig conc. Kalilauge, bis die Lösung zu farblos wird. Man fällt die Lösung mit verd. H_2SO_4 und kocht den Niedersc mit Wasser, wobei sich nur Hydropolyporsäure löst (STAHLSCHMIDT, *A.* 195, 365)

...er, aus feinen Nadeln bestehend (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 162—163°. ...mirbar. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — $Na_2.C_{18}H_{16}O_4$ + ...O. Lange Prismen. — Ba.Ā. Quadratische Tafeln; schwer löslich in Wasser. — Mn.Ā ...$_2$O. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. — Ag_2.Ā Krystalli...er Niederschlag.

Der **Methylester** (aus dem Silbersalz und CH_3J bereitet) krystallisirt, der **Aethyl...r ist** flüssig.

...**Säure** $C_{20}H_{18}O_2$. *Bildung.* Siehe Hydropolyporsäure (St.). — Unregelmäßige Krys...e (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht ...ch in kochendem Alkohol. — $Ag_2.C_{20}H_{16}O_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Chlorderivate der Polyporsäure (Stahlschmidt, *A.* 195, 370). 1. **Tetrachlor...ropolyporsäure** $C_{18}H_{14}Cl_4O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Körper $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$ ... einer öligen Substanz, beim Eintragen von $KClO_3$ in ein kochendes Gemisch von ...yporsäure und mäßig verdünnter Salzsäure (Stahlschmidt, *A.* 195, 370). Das Re...onsprodukt wird mit Wasser gekocht und dadurch die gechlorte Säure in Lösung ge...cht. Den ungelösten Antheil behandelt man mit Alkohol und erhält dadurch den ...per $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$ rein. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 108°. Sublimirbar. Wird beim ...chen mit Wasser veändert (?).

2. **Verbindung** $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$. Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Sub...irt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in kochendem, starken Alkohol. ...liert beim Erwärmen mit Kalilauge $^1/_3$ des Chlors.

...**Säure** $C_{20}H_{18}O_4$. Wahrscheinlich ist das α-Naphtolphtaleïn $C_{20}H_{16}O_3$ (s. Phtalsäure ...1538) ein Anhydrid dieser Säure.

CXXX. Säuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

...Säuren $C_{20}H_{16}O_4$.

1. **Dioxytriphenylmethancarbonsäure** (Phenolphtalin) $(C_6H_4.OH)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. ...*Bildung.* Beim Kochen von Phenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_5$) ... Zinkstaub und Natronlauge (Baeyer, *A.* 202, 80). — Scheidet sich aus der heißen, ...rigen Lösung, bei schnellem Erkalten, in amorphen Häuten, bei langsamem in ...en Nadeln aus. Schmelzp.: 225°. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Phenol...taleïn übergeführt. Natriumamalgam wirkt nur in saurer Lösung ein und erzeugt ...olphtalol $C_{20}H_{18}O_3$. Löst sich in Vitriolöl mit röthlichgelber Farbe unter Bildung von ...olphtalidin $C_{20}H_{14}O_3$; bringt man in die Schwefelsäurelösung ein Körnchen Braunstein, ...färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und, nach dem Zusatz von Wasser, kann durch ...her Phenolphtalideïn $C_{20}H_{14}O_4$ ausgezogen werden (chrakteristisch). — Starke Säure.

Diacetylderivat $C_{24}H_{20}O_6 = (C_6H_4O.C_2H_3O)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch ...itzen von Phenolphtalin mit Essigsäureanhydrid auf 170—175° (Baeyer). — Nadeln (aus ...ohol). Schmelzp.: 146°. Sublimirbar. Leicht löslich in Eisessig und in heißem ...ohol, schwer in kaltem Alkohol.

Tetrabromphenolphtalin $C_{20}H_{12}Br_4O_4 = (OH.C_6H_2Br_2)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* ...im Behandeln von Tetrabromphenolphtaleïn mit Zinkstaub und Natronlauge oder besser ...ch Eintragen einer Lösung von 10 Thln. Brom in 10 Thln. Eisessig in eine heiße ...ung von 5 Thln. Phenolphtalin in 50 Thln. Eisessig (Baeyer). — Krystalle (aus ...zol). Schmelzp.: 205°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Eisessig, schwer ... kaltem Benzol, sehr schwer in $CHCl_3$. Löst sich langsam in Vitriolöl unter Bildung ... Tetrabromphenolphtalidin.

Diacetylderivat $C_{24}H_{16}Br_4O_6 = C_{20}H_{10}Br_4O_4(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen ... 1 Thl. Tetrabromphenolphtalin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 140°. — Spieße. ...melzp.: 165—166°.

2. **Säure** $\frac{HO}{C_6H_5}>C<\frac{C_6H_4.OH}{C_6H_4.CO_2H}$. Existirt nicht im freien Zustande. Ihr Anhydrid ...steht beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Phenol und $SnCl_4$ (Pechmann, ... 13, 1613). $C_7H_5O.C_6H_4.CO_2H + C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_3 + H_2O$.

Anhydrid (Monoxydiphenylphtalid) $C_{20}H_{14}O_3 = \frac{C_6H_5}{O}>C<\frac{C_6H_4.OH}{C_6H_4.CO}$. *Darstel...ung.* Man erhitzt 1 Thl. Phenol mit 2 Thln. o-Benzoylbenzoësäure und 3 Thln. $SnCl_4$ 1—1½ Stunde ...g auf 115—120°, wäscht dann die Schmelze mit heißem Wasser und löst sie in Natron. Die

dem Wasser (BRACONNOT); in 130 Thln. Wasser von 125° (SENHOFER. BRUNNER 1, 480). Es lösen bei 15° 100 Thle. Aether — 2,50 Thle; 100 Thle. Alkohol (von 9 — 18,90 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol — 27,95 Thle. Säure (BOURGOIN, *Bl.* 29, Ausdehnung der wässrigen und alkoholischen Lösung: FOLGHERAITER, *P. Beibl.* 5,

Gallussäure zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Pyrogallol. Sie o sich sehr leicht und reducirt daher die Lösungen der edlen Metalle und FEHLING Lösung. In Gegenwart von Alkali absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft. Sie re Eisenoxydsalze und erzeugt dann mit dem gebildeten Eisenoxyduloxyd eine schwarz Verbindung (CHEVREUL, *P.* 17, 176). Auf Zusatz von wenig Eisenchlorid zu Gallus entsteht ein blauschwarzer Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid grüner Farbe löst (WACKENRODER, *A.* 31, 78; ETTI, *B.* 11, 1882). Eine oxydfreie l vitriollösung giebt mit Gallussäure keine Färbung; beim Stehen an der Luft färb die Lösung lasurblau (WACKENRODER). Aus einem Gemisch von Eisenchlorid und r Blutlaugensalz fällt Gallussäure sofort Berlinerblau. Freies Chlor zerstört die G säure; beim Behandeln derselben mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Isotri glycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4$. Brom, vorsichtig angewandt, erzeugt Substitutionspro mit überschüssigem Brom, und in der Wärme, wird Tribrompyrogallol erhalten. Sal säure oxydirt zu Oxalsäure. Eine angesäuerte Chamäleonlösung erzeugt, in der Hydrorufigallussäure $C_{14}H_{10}O_8$. Beim Schmelzen mit Aetznatron entstehen Pyr und Hexaoxydiphenyl $C_{12}H_4(OH)_6$ (?) (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259). Beim Er mit Vitriolöl geht Gallussäure in Rufigallussäure (Hexaoxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_8$ Mit $POCl_3$ entsteht Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9$. Mit Ameisenaldehyd verbindet sich (säure zu $C_{16}H_{12}O_{10}$ und $C_{16}H_{14}O_{11}$. Beim Erhitzen von Gallussäure mit Benzoesäu Schwefelsäure wird Anthragallol (Trioxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_5$ gebildet. — An (säureäthylester kann (durch Behandeln mit Natriumalkoholat und Chlorameisenest Carbonsäurerest $CO_2.C_2H_5$ angelagert werden, sodass ein Ester $C_8H_4O_7(C_2H_5)_2$ er Beim Erhitzen von Gallussäure mit Ammoniumcarbonat, im Rohr, entsteht Galloc säure $C_8H_6O_7$. Durch Säurechloride werden die Hydroxyle im Kerne der Galli gegen Säurereste ausgetauscht. — Gallussäure wird nicht von Leimlösung gefällt (schied und Trennung der Gallussäure von Gerbstoffen); sie giebt mit Kalk- und wasser schmutziggrüne Niederschläge (SENHOFER, BRUNNER).

Salze: BÜCHNER, *A.* 53, 187. — $NH_4.C_7H_5O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Durch E von Ammoniakgas in eine absolut-alkoholische Lösung von Gallussäure und Umkrystallisi Niederschlages aus Wasser. — Kleine Nadeln. — $Na.C_7H_5O_5 + 3H_2O$. — $K.C_7H_5O_5.C_7H$ H_2O. Wird durch Fällen alkoholischer Lösungen von Gallussäure und Kali bereitet. – tallpulver. — $Mg.C_7H_4O_5 + 2H_2O$. — $Mg_3(C_7H_3O_5)_2 + 6H_2O$. — $Ca(C_7H_5O_5)_2 + 3H_2O$ Krystallwasser entweicht nicht bei 100°. — $Sr(C_7H_5O_5)_2 + 4H_2O$. — $Ba(C_7H_5O_5)_2 +$ Durch Neutralisiren einer siedenden, wässrigen Gallussäurelösung mit $BaCO_3$. — Kleine Bl die sich, einmal ausgeschieden, nur schwer wieder in Wasser lösen. Unlöslich in Alko $Ba_2.C_7H_2O_5 + 5H_2O$. Durch Fällen des einbasischen Salzes mit Barytwasser (HLASIWE 142, 239). — $Zn_2.C_7H_2O_5 + H_2O$. Voluminöser Niederschlag, unlöslich in Wasser und A — $Al_4(C_7H_2O_5)_3 + 4H_2O$ (?). — $Sn_2.C_7H_2O_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — Pb $+ {}^1/_2H_2O$. Durch Fällen von überschüssiger Gallussäure mit Bleizucker (LIEBIG, *A.* 26 — $Pb_2.C_7H_2O_5$. *Darstellung.* Durch Fällen von Gallussäure mit überschüssigem Bleizuc Flockiger Niederschlag; wird beim Kochen gelb und krystallinisch (LIEBIG). — Sb.C,H Unlöslicher Niederschlag. — $Mn.C_7H_4O_5 + H_2O$ (?). Körnig-krystallinischer Niederschl $Co.C_7H_4O_5 + 3H_2O$. — $Co_2.C_7H_2O_5 + 2H_2O$ (?). — $Ni_2.C_7H_2O_5 + 3H_2O$ (?).

Gallussaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_7H_6O_5$. Monokline Säulen (HLASIWETZ, *J.* 699; LOSCHMIDT, *J.* 1865, 658).

Gallussäureäthylester $C_9H_{10}O_5 + 2{}^1/_2H_2O = C_7H_5O_5.C_2H_5 + 2{}^1/_2H_2O$. *Darste* Man sättigt die Lösung von 1 Thl. Gallussäure in 4 Thln. Alkohol (von 86%) mit Salzs (GRIMAUX, *Bl.* 2, 94), verdampft die Lösung bei 70° bis zur beginnenden Dickflüssigke giebt dann kalkfreies Baryumcarbonat hinzu. Die festgewordene Masse zieht man mit ab Aether aus (SCHIFF, *A.* 163, 217). — Schiefrhombische Prismen. Hält $2{}^1/_2H_2O$, (100° entweichen; krystallisirt aus Chloroform wasserfrei (ERNST, ZWENGER, *A.* 15 Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 90°; der wasserfreie Ester schmilzt bei 141° (E 11, 1882); bei 150° (E., Z.), bei 158° (G.). Wenig löslich in kaltem Wasser, le heißem, in Alkohol und Aether; sehr wenig in kochendem Chloroform. Verhäl gegen Eisenchlorid, Gold- und Silberlösung wie die freie Gallussäure. Entwickelt l trocknen Destillation Alkohol und Pyrogallol (S.).

Natriumgallussäureester $C_2H_5.C_7H_4NaO_5 + C_2H_5.C_7H_5O_5$. *Darstellung.* Ma sättigt eine wässrige Lösung von Gallussäureester mit einer conc. Natriumdicarbonatlösung (ZWENGER). — Kleine Krystalle. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. S beim Erhitzen mit Wasser, ellagsaures Natrium $C_{14}H_5O_8Na$ aus. — $Pb_3(C_9H_7O_5)_2$ (bei

Niederschlag; entsteht durch Eingiefsen einer wässrigen Lösung von Gallussäure-n überschüssige Bleizuckerlösung (SCHIFF).

ıylester $C_{12}H_{16}O_5 = C_7H_5O_5.C_5H_{11}$. Feine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 139°. lich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und in 'hloroform.

:etylgallussäure $C_{13}H_{12}O_8 = (C_2H_3O_2)_3C_6H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstün-hen von Gallussäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 163, NACHBAUR, *J.* 1857, 312). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter ; bei 170° (N.). Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, leicht in nd Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gebläut, ıber mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag.

:etylgallussäureäthylester $C_{15}H_{16}O_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* hen von Gallussäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Dickes, gelbes ehr langsam Krystalle absetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. ıe Bleifällung. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Rufigallussäure gebildet.

ıacetylgallussäure $C_9H_7BrO_6 = (OH)_2C_6H_2(C_2H_2BrO_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch von Gallussäure mit Bromacetylbromid $C_2H_2BrO.Br$ (PRIWOZNIK, *B.* 3, 644). h, harzig. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol.

enzoylgallussäure $C_{28}H_{18}O_8 = (C_7H_5O_2)_3.C_6H_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen ssäure mit Benzoylchlorid (SCHIFF). — Harz. Erweicht gegen 85°. Unlöslich , wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol.

ıminsäure $C_7H_7NO_4$. *Bildung.* Durch Verdampfen einer mit NH_3 und Am-lfit versetzten Gerbsäurelösung (KNOP, *J.* 1852, 479). — *Darstellung.* Ein Gemisch ı. Tannin (gelöst in Wasser), 1—2 Thln. conc. Ammoniumdisulfit und 4—6 Thln. .oniak wird rasch eingekocht, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, und dann Die ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man aus Wasser um (KNOP, *J.* 1854, Grofse Blätter, schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt unverändert ınter Salzsäure, zerfällt aber bei längerem Kochen damit völlig in Gallussäure

ıgallussäure $C_7H_5BrO_5 = (OH)_3.C_6HBr.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Zusammen-Gallussäure mit (1 Mol.) Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 250; GRIMAUX, *Z.* 1867, 431). line Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200°. Schwer löslich in asser, sehr leicht in heifsem; löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige ırbt sich mit Eisenchlorid violettblau (H.), schwarz (G.).

omgallussäure $C_7H_4Br_2O_5 + H_2O = C_6Br_2(OH)_3.CO_2H + H_2O$. *Darstellung.* ammenreiben von Gallussäure mit überschüssigem Brom (GRIMAUX, *Z.* 1867, 431; 1, 1882). Lange Nadeln oder prismatische Blätter (aus Wasser). Verliert allwasser erst bei 120°. Schmelzp.: 140° (G.); 150° (E.). Löslich in Alkohol, d siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid ırzblaue Färbung. Zerfällt beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in Pyro-$_2$ und HBr. Bei der Einwirkung von Anilin oder Silbercyankalium wird Gallus-nerirt (PRIWOZNIK, *B.* 3, 644).

ıcetyldibromgallussäure $C_{15}H_{12}Br_2O_9 + 2H_2O = (C_2H_3O_2)_3.C_6Br_2.CO_2.C_2H_3O$ *Bildung.* Durch Erwärmen von Dibromgallussäure mit Acetylchlorid (PRI-*B.* 3, 643). Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Wasser bei 91°. Sehr lich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid :te, schnell grün werdende Lösung.

ısschwefelsäure $C_7H_6SO_8 = (OH)_2C_6H_2(HSO_4).CO_2H$. *Darstellung.* Man er-aliumsalz $K_2.C_7H_4SO_8$ durch Versetzen einer conc. alkalischen Lösung von Gallussäure ', (BAUMANN, *B.* 11, 1916). — $K_2.C_7H_4SO_8$. Feine Nadeln. Leicht löslich in .nlöslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

naldehyd und Gallussäure. **Verbindung.** $C_{16}H_{12}O_{10}$. *Bildung.* Durch eines Gemenges von Gallussäure und Methylenacetat mit conc. Salzsäure. $+ 2CH_2(C_2H_3O_2)_2 = C_{16}H_{12}O_{10} + 4C_2H_4O_2$ (BAEYER, *B.* 5, 1096). — Kleine Nadeln. let man bei obiger Reaktion statt der concentrirten, verdünnte Salzsäure an, man die in langen Nadeln krystallisirende **Verbindung** $C_{16}H_{14}O_{11}$ (BAEYER). wird beim Erwärmen mit Alkohol amorph, wandelt sich aber durch darauf Eintragen in siedendes Wasser in Nadeln um.

llussäure $C_{14}H_{10}O_9 = (OH)_3.C_6H_2.CO_2.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch liges Erwärmen eines sehr dünnen Breies von Gallussäure und $POCl_3$ (SCHIFF, 9); beim Abdampfen einer mit Arsensäure versetzten wässrigen Gallussäurelösung . c.; *B.* 12, 33; 13, 455; vrgl. dagegen FREDA, *B.* 11, 2033; B. 12, 1576). —

Amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit chlorid eine schwarzblaue Färbung. Liefert bei der trocknen Destillation Pyro Erweicht bei 110—115°. Geht beim Kochen mit mäfsig verdünnter Salz- oder Sch säure völlig in Gallussäure über. Verhält sich ganz wie Tannin: schmeckt stark a girend; wird aus der wässrigen Lösung durch Mineralsäuren und Salze (NaCl u. Flocken gefällt. Giebt mit Alkaloïden, Albuminaten und Leimlösung Niederschlä Fällungen durch Metallsalze sind gelatinös.

Phosphorderivate. Verbindung $C_{14}H_8O_9.POCl$. *Bildung.* Durch Erw von Digallussäure mit $POCl_3$; entsteht auch beim Erwärmen von Gallussäure mit schüssigem Phosphoroxychlorid (SCHIFF, *A.* 170, 56). — Gelbes Pulver, unlöslich i lutem Aether. Wird durch Wasser in HCl, Phosphorsäure und Digallussäure zerl

Die Verbindungen $C_{14}H_8O_9.PCl$ und $C_{14}H_9O_9.PCl_2$ entstehen bei der Einw von PCl_3 auf Gallussäure (SCHIFF). — Es sind sehr leicht zersetzbare Pulver.

Pentacetyldigallussäure $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$. *Darstellung.* Dur stündiges Kochen von Digallussäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 170, 65). — K Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Kaum löslich in Wasser, lös kochendem Alkohol; die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen Nieder wird aber durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Galläpfelgerbsäure (Tannin) $C_{14}H_{10}O_9$ (identisch mit Digallussäure?). *kommen.* In den Galläpfeln (besonders den türkischen). Im Sumach (LÖWE, *Fr.* 12. *Darstellung.* Gepulverte, türkische Galläpfel werden mit einem Gemisch aus 30 Vol. (spec. Gew. = 0,740), 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol (90%) ausgezogen. Die syr wässrige Lösung wird von einer etwaigen Aetherschicht abgegossen und mit dem d Volumen Aether (spec. Gew. = 0,728) versetzt. Nach eintägigem Stehen hebt man menungungen enthaltende Aetherschicht ab und trocknet die wässrige Lösung im Wasserb Ausbeute: 60–65% der Galläpfel. — Der sicilianische Sumach ist reich an Gerbsä Zur Reinigung der Gerbsäure löst man dieselbe wiederholt in Kochsalzlösung (1 Vol. g Kochsalzlösung und 1 Vol. H_2O) und fällt die filtrirte Lösung durch festes Kochsalz. bleibt die der Gerbsäure beigemengte Gallussäure in Lösung (LÖWE, *Fr.* 11, 375). — durch Essigäther kann die Gerbsäure einer wässrigen Lösung entzogen werden (LÖWE, 128). — Amorphes Pulver. Schmeckt stark zusammenziehend. Optisch-inaktiv. in Wasser, weniger in absolutem Alkohol, fast gar nicht in absolutem, wasser Aether. Mischt man die Lösung von 100 g Tannin in 100 ccm Wasser mit 150 ccm so entstehen 3 Schichten, von denen die unterste die meiste Gerbsäure enthält, die m etwas Gerbsäure und viel Wasser, die oberste den meisten Aether und wenig säure (LUBOLDT, *J.* 1859, 296). Tannin ist unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, L Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Fällung und Fä Hierbei tritt eine Reduktion des Eisenoxyds ein. In concentrirten Gerbsäurelös bewirkt Eisenvitriol einen weifsen, gallertartigen Niederschlag, der sich an der Luft Gerbsäure zerfällt bei 210° in CO_2, Pyrogallol und Melangallussäure $C_6H_4O_2$. Bei ra Erhitzen wird nur Melangallussäure gebildet (PELOUZE, *A.* 10, 159). Gerbsäure ist oxydirbar. Bei Gegenwart von festen Alkalien absorbirt sie Sauerstoff aus der Lu reducirt Kupferoxydsalze zu Kupferoxydul und Silbersalze zu metallischem Silber. Kochen mit verd. Schwefelsäure oder auch mit Kalilauge geht Gerbsäure in Gallu über. $C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2C_7H_6O_5$. Bei längerem Kochen mit Kalilauge wird Tannomelansäure $C_6H_4O_3$ (s. Oxychinon) gebildet. Bleibt die Kalilösung der säure an der Luft stehen, so resultirt Tannoxylsäure $C_7H_6O_6$. Beim Koche Ammoniumsulfit entsteht ein Ammoniakderivat der Gallussäure, die Gallamins Beim Erhitzen mit fester Arsensäure geht Gerbsäure in Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ über.

Die Gerbsäure wird aus der wässrigen Lösung durch verdünnte Salz- oder Sch säure, durch NaCl, KCl, $K.C_2H_3O_2$ ... gefällt, aber nicht durch KNO_3 oder N (STRECKER, *A.* 90, 361). Sie wird durch Leimlösung und durch frische, thierische niedergeschlagen. Tannin bildet auch mit Alkaloïden, Albuminaten u. a. organi Körpern unlösliche Verbindungen. Tannin ist eine schwache Säure, die kohlen Salze zerlegt, es ist aber schwer Verbindungen von constanter Zusammensetzung zu erh Alle Salze sind amorph. Die Gerbsäure findet eine ausgedehnte Anwendung i Medicin; sie wird in der Färberei verwendet, dient zur Darstellung von Gallus Pyrogallol und ist das Rohmaterial für die Fabrikation von Tinte. Als Gerbems d. h. zur Darstellung von Leder, ist sie nicht geeignet.

Salze: SCHIFF, *A.* 175, 168; BÜCHNER, *A.* 53, 361; MULDER, *J.* 1847/48, 523

$NH_4.C_{14}H_9O_9$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoh Tanninlösung (B.). — Harzartig. — Trockne Gerbsäure absorbirt 4 Mol. Ammoniakgas (M $Na.C_{14}H_9O_9$ (B.). — $K.C_{14}H_9O_9$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Eingiefsen von a

hem Kali in eine alkoholische Tanninlösung (B.). — Krystallinischer Niederschlag, der zu em erdigen Pulver austrocknet. — $Ba(C_{14}H_9O_9)_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, erhalten rch Fällen des Natriumsalzes mit $BaCl_2$. — $C_{14}H_9O_9.Ba(OH)$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch tragen von $BaCO_3$ in eine kochende, wässrige Lösung von Tannin (B.). — Wird aus der srigen Lösung durch Alkohol pulverig gefällt. — $3Cd.C_{14}H_8O_9 + Cd(C_{14}H_9O_9)_2$ (bei 100°). ederschlag (SCHIFF, *A.* 104, 327). — $Hg.C_{14}H_8O_9.Hg(C_{14}H_9O_9)_2$. Hellgelber Niederschlag, der im Trocknen braun wird. Geht beim Behandeln mit Ammoniak in das Salz $(N_2H_6.Hg)_3$. $_4H_4O_9$ über (HARFF, *Pharmac. Centralbl.* 1836, 350). — $Hg_2.C_{14}H_8O_9 + Hg_2(C_{14}H_9O_9)_2$. ederschlag; wird von Ammoniak in $(N_2H_6Hg_2)_3.C_{14}H_4O_9$ übergeführt (HARFF). — $3Pb.C_{14}H_8O_9$. $(C_{14}H_9O_9)_2 + 2H_2O$. Durch Fällen von überschüssiger Gerbsäure mit Bleizucker (STRECKER, 90, 347; PELOUZE, *A.* 10, 152). — $2Pb.C_{14}H_8O_9 + Pb(OH)_2$. Durch Fällen von Tannin mit erschüssigem Bleizucker (STRECKER). — $Pb_3(C_{14}H_7O_9)_2 + 2Pb(OH)_2$. Niederschlag, erhalten rch Kochen von überschüssiger Bleizuckerlösung mit einer verdünnten Tanninlösung (STRECKER; BIG, *A.* 126, 128 und 162). — $(C_{14}H_9O_9)_2Sb(OH)$. Durch Fällen von Tannin mit Brechinstein (GERLAND, FR. 2, 419). — $Sb_2(C_{14}H_8O_9)(OH)_4 + H_2O$. Durch Fällen von Antimonchlorür it überschüssiger Tanninlösung (TAMM, *J.* 1871, 939). Unlöslich in Wasser und Salzsäure. — $_4H_8(BiO)_2O_9 + C_{14}H_8O_9Bi(OH)$ (CAP). — $Fe(C_{14}H_8O_9)(C_{14}H_9O_9)$ (PELOUZE); — $Fe(C_{14}H_9O_9)_3$, $O(C_{14}H_9O)$ u. a.: WITTSTEIN, *Berz. Jahresb.* 28, 221. — $Cu_3.C_{14}H_4O_9$ (FLECK; WOLFF, *Fr.* 103; 5, 234). Wird durch Fällen von Tannin mit Kupferacetat erhalten. — Wendet man e mit Ammoniumcarbonat versetzte Lösung an, so ist der Niederschlag $Cu_2(NH_4)_2.C_{14}H_4O_9 + H_2O$ (PAVESI, ROTONDI, *J.* 1874, 1036).

Pentacetyltannin $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$. *Darstellung* und Eigenschaften e bei Pentacetyldigallussäure (SCHIFF, *A.* 170, 72).

Glykotannin $C_{34}H_{28}O_{22}$ (?). In den Galläpfeln kommt zuweilen ein Glukosid des nnins vor. STRECKER (*A.* 90, 340) drückt die Zusammensetzung desselben durch e Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ aus. Bei der Zersetzung deselben durch verd. Schwefelsäure, llen nach der Gleichung: $C_{27}H_{22}O_{17} + 4H_2O = 3C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_9$ — 29,1% Zucker d 82,5% Gallussäure gebildet werden. STRECKER erhielt aber nur 15—22% Glue, entsprechend der Gleichung $C_{34}H_{28}O_{22} + 4H_2O = 4C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6$ (SCHIFF, *A.* 0, 74), wonach sich 23% Glukose und 86% Gallussäure berechnen. Der Zuckeralt des Glykotannins ist übrigens ein sehr schwankender. KAWALIER (*J.* 1858, 256) ielt bei der Zerlegung nur 7% Zucker und häufig blos ganz geringe Mengen on. Das gegenwärtig im Handel vorkommende Tannin enthält selten oder gar kein ykotannin.

2. **Pyrogallocarbonsäure** $3(OH)_3C_6H_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Gallobonsäure $C_8H_6O_7$, beim Erhitzen von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ mit Ammoniumcarbonat f 130° (BRUNNER, SENHOFER, *M.* 1, 474). — *Darstellung.* Siehe Gallocarbonsäure. heifse, wässrige Lösung des pyrogallocarbonsauren Baryums versetzt man mit Bleiacetat, bis deutlicher Niederschlag entsteht, filtrirt rasch und übersättigt das Filtrat mit HCl. — Seideanzende Nadeln (aus Wasser). 1 Thl. Säure löst sich in 767 Thln. Wasser von 12,5°. st sich sehr leicht in Aether, weniger in Alkohol. Färbt sich mit sehr verdünntem senchlorid violett, mit concentrirtem grünbraun. Verliert bei 110° das Krystallwasser. i längerem Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 195—200° tritt allmählich Entwickelung n CO_2 und Schmelzung ein. Sublimirt im Kohlensäurestrome unzersetzt. Verdert sich nur spurenweise beim Erhitzen mit 5 Thln. Vitriolöl auf 140° (Unterhied von Gallussäure). Giebt mit Kalk- und Barytwasser blaue Fällungen. Reducirt HLING'sche Lösung beim Kochen und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. — $K.C_7H_5O_5 + 2H_2O$. — K.A + H_2O. Leicht löslich in Wasser; giebt mit Eisenchlorid eine olette Färbung. — $Ca.A_2 + 4H_2O$. Krystallkörner; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich cht in heifsem; — $Ba.A_2 + 5H_2O$. Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser. — $Ag.C_7H_5O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säure mit überschüssigem eiacetat.

3. **Cinchonsäure** $C_7H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cinchomeronure $C_5H_3N(CO_2H)_2$ oder α-Pyridintricarbonsäure $C_5H_2N(CO_2H)_3$ mit Natriumamalgam WEIDEL, *A.* 173, 104; WEIDEL, SCHMIDT, *B.* 12, 1150). $C_7H_5NO_4 + H_2O + H_2 = H_6O_5 + NH_3$. Man neutralisirt die Lösung mit Essigsäure, fällt mit Bleiessig und rlegt den Niederschlag durch H_2S. — Syrup; erstarrt äufserst langsam krystallinisch. ufserst zerfliefslich; löslich in Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt i der Destillation in CO_2 und Pyrocinchonsäure. — Bildet meist amorphe Salze. — $Ca.C_7H_4O_5$ (?). Gummi. — $Cu.C_7H_4O_5$. Hellblaue Flocken; äufserst löslich in Wasser, unlöslich Alkohol. — $Ag_2.C_7H_4O_5$. Weifser Niederschlag.

Pyrocinchonsäure $C_6H_6O_3$. *Darstellung.* Man destillirt Cinchonsäure (WEIDEL). — rlmutterglänzende, rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 90°. Siedep.: 212—215°.

Dampfdichte = 4,2 (ber. = 4,3) (WEIDEL, SCHMIDT). Mit Wasserdämpfen flücht In Alkohol und Aether leichter löslich als in Wasser. Schmeckt sehr süfs. Wird Acetylchlorid nicht angegriffen. Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxalsäure. W von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. Natriumamalgam redu zu Hydropyrocinchonsäure. — Liefert meist amorphe Salze. — $Ag_2.C_6H_4O_4$. Amorp Niederschlag.

Hydropyrocinchonsäure $C_6H_{10}O_4$ (?). *Darstellung.* Man kocht Pyrocinchonsä einige Stunden lang mit Wasser und Natriumamalgam, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt Aether aus (WEIDEL). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. Ist gröfstenth sublimirbar. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

2. Säuren $C_8H_8O_5$.

1. **Normekoninsäure** $(OH_2).C_6H_2(CH_2.OH).CO_2H(CH_2:OH:OH:CO_2H = 1:3:4$ Es sind nur Alkylderivate dieser Säure bekannt.

Mekoninsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2.(CH_2.OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Aufl von Mekonin in Barytwasser (HESSERT, *B.* 11, 240). — Die freie Säure existirt nicht, sond zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Anhydrid. — $Ba(C_{10}H_{11}$ (bei 100°). Gummiartig, leicht löslich in Wasser. Wird nicht durch CO_2 zersetzt (H.). F seideglänzende Nädelchen (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 373). — Das Kupfer- und Silbers werden durch Fällung erhalten. Sie geben beim Erhitzen Mekonin ab.

Anhydrid (Mekonin) $(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$. *Vorkommen.* Im Opium (COUE *A.* 5, 180). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Narkotin mit Salpetersäure, ne anderen Körpern (ANDERSON, *A.* 86, 191). Bei der Reduktion einer ätherischen Lös des Chlorides der Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$ mit Zink und Salzsäure (PRINZ, *J. pr.* [2] 371). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Opiumalkaloïde, aus wel das Narceïn auskrystallisirt ist, wird mit Aether geschüttelt, der Aether abdestillirt, der Ri stand mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann aus Wasser umkrystallisirt (ANDERSON, 98, 44). — Glänzende Nadeln; sublimirbar. Löslich in 700 Thln. Wasser von 15,5° in 22 Thln. bei Siedehitze. Löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 102—10 (WRIGHT, *B.* 9, 73). Verliert beim Behandeln mit HCl oder HJ eine Methylgrup Verbindet sich mit organischen Säuren. Geht, mit Alkalien in Berührung, in Meko säure über. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Methylnormekonin und dann Pr katechusäure (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810). — Stearinsaures Mekonin $C_{46}H_{...}O$ *Bildung.* Aus Mekonin und Stearinsäure bei 200°. $C_{10}H_{10}O_4 + 2C_{18}H_{36}O_2 = C_{46}H_{..}O$ $2H_2O$. — Fest, leicht schmelzbar.

Chlormekonin $C_{10}H_9ClO_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine k wässrige Lösung von Mekonin (ANDERSON, *A.* 98, 47). — Nadeln, kaum löslich in kalt Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 175°. Sublimirt unzersetzt.

Brommekonin $C_{10}H_9BrO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 167° (ANDERSON).

Jodmekonin $C_{10}H_9JO_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer wässrigen Mekoninlös mit Chlorjod. — Nadeln. Schmelzp.: 112° (ANDERSON).

Nitromekonin $C_{10}H_9(NO_2)O_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Mekonin conc. Salpetersäure. — Nadeln. Schmelzp.: 159—160° (A.). Löst sich in kochen Alkalien, wahrscheinlich unter Bildung von Nitromekoninsäure.

Normekoninmethyläther $C_9H_8O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$. *Bildung.* Beim hitzen von Mekonin mit conc. Salz- oder Jodwasserstoffsäure auf 100°. $C_{10}H_{10}O_4 + H$ $= CH_3Cl + C_9H_8O_4$ (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1867, 519). Beim Schmelzen Mekonin oder Narkotin mit Aetzkali (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810). — Monokl Prismen. Schmelzp.: 125° (B., W.). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkol weniger in Aether. Reducirt Silbersalze in der Kälte. Giebt mit Eisenchlorid eine bl Färbung. Geht beim Schmelzen mit Kali in Protokatechusäure über.

Mekonoiosin $C_8H_{10}O_2$. *Vorkommen.* Im Opium. — Findet sich in den Mutt laugen von der Darstellung des Mekonins (T. u. H. SMITH, *J.* 1878, 957). — Kryst Schmelzp.: 88°. Löslich in 27 Thln. kaltem Wasser, äufserst leicht in heifsem.

2. **Methylendioxymandelsäure** $C_9H_8O_5 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildu* Beim Kochen von Piperonalcyanhydrin $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO.CNH$ mit Alkohol und Sa säure (LORENZ, *B.* 14, 793). — Körnige Krystalle. Schmelzp.: 152—153°. Lösl in Wasser und Aether. Sehr leicht zersetzbar; die wässrige Lösung scheidet be Kochen ein Harz aus. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Starke Säure.

Hydroplumeriasäure $C_{10}H_{12}O_5$. *Bildung.* Bei anhaltendem Behandeln von Plumeriasäure $C_{10}H_{10}O_5$ mit Natriumamalgam bei 100° (OUDEMANS, *A.* 181, 171). — ...partig; trocknet zum Firniss ein, der langsam krystallinisch wird. Wird oberhalb ...° zähe und ist bei 120° ganz flüssig. Löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in ...em Wasser.

Säure $C_{11}H_{14}O_5$. **Tetrabromoxypiperhydronsäure** $C_{12}H_{10}Br_4O_5 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2Br.CHBr.CH(OH).CHBr.CHBr.CO_2H$ oder $CH_2.O_2.C_6H_2Br.CHBr.CHBr.CH(OH).CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim aufeinanderfolgenden Behandeln von Piperinsäure mit Brom und Soda. $C_{12}H_{10}O_4 + 6Br + H_2O = C_{12}H_{10}Br_4O_5 + 2HBr$ (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 52; 172, 152). — *Darstellung.* Man vertheilt 8 g Piperinsäure in 150 ccm Wasser, setzt 25 g Brom, gelöst in 50 g Aether, hinzu, schüttelt um und giebt 350 ccm einer bei 10° gesättigten Sodalösung hinzu. Das ausgefällte Natriumsalz wird mit Aether gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es wird durch Salzsäure, in der Kälte, zerlegt. — Kleine Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 155°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von Sodalösung in der Kälte langsam, beim Kochen rasch zersetzt unter Bildung von Dibromoxypiperinid und zuletzt von Monobrompiperonal $C_8H_5BrO_3$. — $Na.C_{12}H_9Br_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol), Blättchen (aus heißem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heißem Alkohol. Schmelzp.: 127°. — $Ca(C_{12}H_9Br_4O_5)_2 + 2H_2O$. Niederschlag, aus kleinen Blättchen bestehend. — $Ba(C_{12}H_9Br_4O_5)_2 + 3H_2O$. Aehnelt dem Calciumsalz; in Wasser nur noch schwerer löslich.

Dibromoxypiperinid $C_{12}H_8Br_2O_5 = CH_2.O_2.C_6H_2Br.C_4H_3(OH)Br\langle{}^{O}_{CO}$. *Darstellung.* In eine siedende Lösung von 30 g krystallisirter Soda in 600 g Wasser werden 12 g tetrabromoxypiperhydronsaures Natrium geschüttet, die Lösung stark geschüttelt und in ein stark abgekühltes Gefäß gegossen. Man filtrirt vom Brompiperonal ab, säuert das Filtrat mit H_2SO_4 an und filtrirt rasch. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 181—182,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Indifferent. Zerfällt beim Erwärmen mit Soda oder mit verdünnter Natronlauge unter Bildung von Brompiperonal.

CXXXIV. Säuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

Diese Säuren können eine oder zwei Carboxylgruppen enthalten und sind demnach einbasisch- oder zweibasisch-mehratomige Säuren u. s. w.

Die einbasisch-dreiatomigen Säuren können als Keton- oder Aldehydsäuren unterschieden werden, je nachdem in ihnen die Gruppe CO oder COH enthalten ist.


$(OH)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$
Ketonsäure.


$(OH)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H$
Aldehydsäure.

Die zweibasisch-dreiatomigen Säuren zerfallen in Phenol- und Alkoholsäuren, je nach der Vertheilung der Hydroxylgruppen im aromatischen Kerne oder in der Seitenkette.

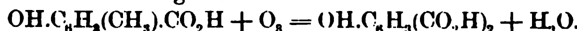
Die Phenolsäuren entstehen aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$, wie die Phenolsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ aus den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$. Man erhält sie also durch Behandeln der Amidosäuren $C_nH_{2n-11}(NH_2)O_4$ mit salpetriger Säure:


$$NH_2.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O = OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + NH_3.$$

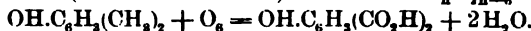
Ferner durch Schmelzen der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-11}(SO_3H)O_4$ mit Kali:


$$SO_3H.C_6H_3(CO_2H)_2 + 5KOH = KO.C_6H_3(CO_2K)_2 + K_2SO_3 + 4H_2O.$$

Dieselben Säuren entstehen auch durch Oxydation (Schmelzen mit Kali) der Phenolsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ mit 2 kohlenstoffhaltigen Seitenketten:


$$OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H + O_3 = OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Ferner durch Oxydation (Schmelzen mit Kali) der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit 2 Seitenketten


$$OH.C_6H_3(CH_3)_2 + O_6 = OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + 2H_2O.$$

Das Dinatriumsalz der Salicylsäure nimmt bei 380° CO_2 auf und liefert das Salz einer Phenolsäure $C_nH_{2n-10}O_5$:


$$NaO.C_6H_4.CO_2.Na + CO_2 = OH.C_6H_3(CO_2Na)_2.$$

Sehr bemerkenswerth ist die Bildung der m-Oxyuvitinsäure durch Behandeln von Natrium-

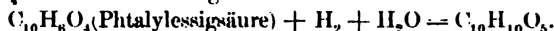
acetessigester mit Chloroform u. s. w.. Es liegt hier einer der seltenen Fälle vor, wo : einer Verbindung der Fettreihe, durch eine glatte Reaktion, ein Körper aus der aro tischen Reihe entsteht.

Die Phenolsäuren sind fest, meist wenig löslich in Wasser und zerfallen bei trocknen Destillation in CO_2 und ein Phenol oder seltener in CO_2 und eine Phenolsä $C_nH_{2n-8}O_3$. Beim Glühen mit Kalk ist natürlich die Spaltung in CO_2 und ein Ph vollkommen. Auch durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220° können die Phenolsä in CO_2 und ein Phenol gespalten werden. Doch ist dazu erforderlich, dafs sich Hydroxylgruppe zu einem der Carboxyle in der o- oder p-Stellung befindet. Phenolsäu in denen das Hydroxyl zu einem der Carboxyle in der m-Stellung sich befindet, sind beständiger und geben, unter diesen Verhältnissen, kein CO_2 ab (JACOBSEN, *B.* 14, 2

Die (a)-Oxyphtalsäure ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 2 : 4$) bleibt beim Erhitzen mit S säure auf 200° unverändert. Während die meisten Oxysäuren nicht unzersetzt flü sind, lässt sich die (s)-Oxyisophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 3 : 5$) fast unzersetzt limiren. In diesen beiden Säuren ist das Hydroxyl zu der einen Carboxylgruppe in m-Stellung. — Dagegen zerfällt die (a)-Oxyisophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 3 : 4$), d Salzsäure bei 200°, in CO_2 und Phenol. Die homologen Oxyuvitinsäuren ($CO_2H : OH : C$ $CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5$ und $CO_2H : CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5$) zerfallen, bei gleicher handlung, in CO_2 und p-, resp. o-Kresol. In der Oxyterephtalsäure ($CO_2H : OH : C$ $= 1 : 2 : 4$) ist die eine Carboxylgruppe zum Hydroxyl in der o-Stellung, während andere Carboxylgruppe eine m-Stellung einnimmt. Demgemäfs wird durch Salz nur das eine Carboxyl abgespalten, und die Zersetzung bleibt bei der Bildung von und m-Oxybenzoësäure stehen.

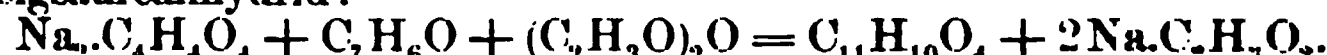
Diejenigen Phenolsäuren, welche das Hydroxyl neben einer Carboxylgruppe halten, demnach als o-Oxysäuren aufzufassen sind, geben mit Eisenchlorid eine int rothe Färbung.

Die zweibasischen Alkoholsäuren entstehen beim Behandeln der zweibasi Säuren $C_nH_{2n-14}O_4$ mit Natriumamalgam:



$$C_{10}H_8O_4(\text{Phtalylessigsäure}) + H_2 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5.$$

Eine andere Bildungsweise (der Anhydride) dieser Säuren beruht auf der Einwir der Natriumsalze der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ auf Bittermandelöl, in G wart von Essigsäureanhydrid:



$$Na_2.C_4H_4O_4 + C_7H_6O + (C_2H_3O)_2O = C_{11}H_{10}O_4 + 2Na.C_2H_3O_2.$$

Beide Reihen von Säuren existiren nicht im freien Zustande. Die Säuren, welche nach der ersten Reaktion bilden, sind Derivate der Phtalsäure, einer o-Verbindung daher ist ihr leichtes Zerfallen in Wasser und Anhydrid leicht erklärlich. Aber die Alkoholsäuren, welche aus den zweibasischen Fettsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$ gebildet we wandeln sich, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Anhydride um, die sich übr wie einbasische Säuren verhalten.

1. Säuren $C_8H_6O_5$.

1. (a-)**Oxyphtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* (a-)Amidophtalsäure und salpetriger Säure (BAEYER, *B.* 10, 1079; vgl. MILLER, *B* 1192; *A.* 208, 237). Beim Behandeln von Methoxylphtalsäure mit HCl (SCHALL, *B.* 12, Beim Schmelzen von (a-)o-Xylenol $((CH_3)_2.C_6H_3(OH))$ mit Kali (?) (JACOBSEN, *B.* 11, m- und p-Sulfamin-o-Toluylsäure werden von $KMnO_4$ in eine Sulfaminphtal $(SO_2.NH_2).C_6H_3(CO_2H)_2$ übergeführt, die beim Schmelzen mit Kali Oxyphtalsäure li (JACOBSEN, *B.* 14, 42). — *Darstellung.* Man löst je 10 g α-Amidophtalsäureäthylester in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), giebt langsam je 5 g Natriumnitrit (mit 25% N_2O_3) hinzu un wärmt zuletzt bis 100°. Der abgeschiedene Oxyphtalsäureester wird durch sehr conc. Kali verseift, die Lösung durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Man die in Freiheit gesetzte Säure durch Aether aus und reinigt sie durch Überführung in das hydrid (BAEYER). — Kurze, zu grofsen Rosetten vereinigte Spiefse (aus Wasser). Sch unter Anhydridbildung bei 181° (M.). 1 Thl. Säure löst sich in 32,4 Thln. Wasser 10° (B.), sehr leicht in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Aether. Fast unlöslic Kohlenwasserstoffen. Bleibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 180° unverän Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung. Wird von Natr amalgam leicht reducirt. Erhitzt man die Säure mit etwas reinem Resorcin kurze auf 200°, so entsteht eine gelbrothe Schmelze von Oxyfluoresceïn, die sich wen Wasser mit grüngelber Fluorescenz löst. Die Lösung der Schmelze in Kali ist du gelbroth und giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag. (Empfindliche, charakterist Reaktion). — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Kleine Na etwas löslich in Wasser.

Anhydrid $C_8H_4O_4 = OH.C_6H_3.(C_2O_2)O$. *Darstellung.* Man erhitzt die Säure, im Kohlensäurestrome, auf 200—210° (BAEYER). — Sublimirt unzersetzt in federartig vereinigten Nadeln. Schmelzp.: 165—166°. Löst sich in kaltem Wasser langsam, in heifsem sofort unter Bildung von Oxyphtalsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Beim Erhitzen mit Phenol und Vitriolöl auf 115° entsteht ein **Oxyphtaleïn**, das sich in Alkalien mit rother Farbe löst.

Methyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Oxy-o-Toluylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung (SCHALL, *B.* 12, 829). — Nadeln. Schmelzp.: 138—141°, unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Alkohol und Aether und sehr leicht in Wasser; unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird durch $BaCl_2$, $AgNO_3$ und Bleiacetat, aber nicht durch $CuSO_4$ gefällt. — $Ag_2.C_9H_6O_5$. Käsiger Niederschlag.

Anhydrid $C_9H_6O_4$. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 93° (SCHALL).

2. **(a-)Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2.(CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Entsteht, neben viel Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$, beim Ueberleiten von CO_2 über Dinatriumsalicylat $C_7H_4O_3.Na_2$ bei 370—380°. $C_7H_6O_3 + CO_2 = C_8H_6O_5$ (OST, *J. pr.* [2] 14, 99). Ebenso beim Erhitzen von p-oxybenzoësauren Alkalien im Kohlensäurestrome, aber nicht aus m-oxybenzoësauren Alkalien, weil nur die p-Oxybenzoësäure, in höherer Temperatur, in Salicylsäure übergeht (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 428). Bei der Oxydation von (a-)m-Aldehydosalicylsäure $OH.C_6H_3(CHO).CO_2H$ oder von m-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure $C_8H_6O_4$ durch $KMnO_4$ oder durch Schmelzen mit Kali (TIEMANN, REIMER, *B.* 10, 1571). Durch Schmelzen von (a-)m-Xylenol (JACOBSEN, *B.* 11, 377) oder von (a-)m-Xylolsulfonsäure (JACOBSEN; REMSEN, *B.* 11, 580) mit Kali. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Chlorkohlenstoff und Natron auf 120—130° entsteht (a-)Oxyisophtalsäure, neben wenig (v-)Oxyisophtalsäure (HASSE, *B.* 10, 2195). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 3 Mol. Phenolnatrium und 1 Mol. Phenolkalium im Kohlensäurestrome anfangs auf 120—160° und zuletzt Stunden lang bei 300—320° (OST, *J. pr.* [2] 15, 305). Die gebildete Säure wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Lange Nadeln (aus Wasser), die Zwillinge bilden, meist sind die Nadeln unter einem Winkel von 60° geneigt. Schmelzp.: 305—306° (SCHALL, *B.* 12, 833) 1 Thl. Säure löst sich in 5000 Thln. Wasser von 10° (OST), in 3000 Thln. bei 24° (TIEMANN, REIMER), in 158,5 Thln. von 100° (O.); bei 100° in 145 Thln. (T., R.), in 155—160 (JACOBSEN). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether, unlöslich in Chloroform (Trennung von Oxytrimesinsäure). Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Phenol und Salicylsäure. Wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° in CO_2 und Phenol gespalten. Das Dinatriumsalz zerfällt bei 250° in Trinatriumsalz, CO_2 und Phenol. $3C_8H_4Na_2O_5 = 2C_8H_3Na_3O_5 + 2CO_2 + C_6H_6O$ (OST, *J. pr.* [2] 15, 305). Beim Erhitzen von Di- oder Trikaliumsalz, im Wasserstoffstrome auf 280—230°, wird viel p-Oxybenzoësäure gebildet. $C_8H_4K_2O_5 = C_7H_4K_2O_3 + CO_2$ (OST).

Salze: OST, *J. pr.* [2] 14, 105. — $Na_2.C_8H_4O_5 + 2H_2O$. Lange, flache Nadeln. — $Ca.C_8H_4O_5$ (getrocknet). Sehr kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser (ILES, REMSEN, *B.* 11, 581). — $Ca_3(C_7H_3O_5)_2 + 5H_2O$. Kleine Warzen; schwer löslich in Wasser. — Ba.Ā. Nadeln (I., R.). — Ba.Ā $+ 5^1/_2 H_2O$. Kurze Nadeln (I., R.). Ag_2.Ā. Amorpher, schleimiger Niederschlag. — $Ag_3.C_8H_3O_5$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säuren mit $AgNO_3$. — Feine Nadeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3)_2.C_8H_4O_5$. Grofse, flache Nadeln. Schmelzp.: 96° (JACOBSEN, *B.* 11, 378).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = (C_2H_5)_2.C_8H_4O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (OST). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 52°. Etwas löslich in Soda, leicht in Natron.

Amid $C_8H_8N_2O_3 = (OH)C_6H_3(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus den Estern und alkoholischem Ammoniak (JACOBSEN). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. Fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem Alkohol.

(a-)Oxyisophtalmethyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (a-)m-Xylenolmethyläther (JACOBSEN, *B.* 11, 898) oder von p-Homosalicylmethyläthersäure ($CO_2H : OCH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5$) (SCHALL, *B.* 12, 828) mit Chamäleonlösung. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 245° (J.), 261° (SCH.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, in Aether nicht leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine braungelbe, flockige Fällung. — Das Kupfersalz ist ein blaugrüner, in heifsem Wasser unlöslicher Niederschlag. — Das Silbersalz ist ein käsiger Niederschlag, der aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisirt (SCH.).

3. **(v-)Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O (CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 3 : 2)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von (v-)m-Aldehydosalicylsäure $C_8H_6O_4$ (TIEMANN, REIMER,

B. 10, 1570) oder von (γ)-Sulfaminisophtalsäure (S. 1547) (JACOBSEN [illegible]). Entsteht, neben viel (α)-Oxyisophtalsäure, aus Phenol, CCl_4 und Kali [illegible]. Bei der Oxydation von α-Naphtolacetat mit CrO_3 und Essigsäure (MILLER [illegible]). Der Aethylester entsteht beim Behandeln von (γ)-Amidoisophtalsäure [illegible] Säure (MILLER). — Lange, haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: [illegible] frei bei 243—244° (T., R.). Löslich in 35—40 Thln. Wasser bei 1[illegible] bei 24° (T., R.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer [illegible] Erhitzen zum gröfseren Theile in CO_2 und Salicylsäure. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Die wässrigen und alkoholischen Lösungen fluoresciren blauviolett; die Fluorescenz verschwindet durch [illegible]. Das schwer lösliche Baryumsalz bildet einen körnig-krystallinischen Niederschlag [illegible] teristisch). — $Ag_2.A$. Mikroskopische Blättchen (MILLER). Ist in [illegible] Wasser [illegible] lich, das saure Salz darin leicht löslich.

Oxyisophtalmethyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. [illegible] Oxydation von o-Homosalicylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit [illegible] (SCHALL, *B.* 11, 828). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung [illegible] tion bei 216—218°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in [illegible] Aether. Wird von Salzsäure bei 110° in CH_3Cl und (γ)-Oxyisophtalsäure [illegible]

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = (C_2H_5)_2.C_9H_6O_5$. Nicht destillirbares Oel [illegible]

4. (s)-**Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + 2H_2O$ ($CO_2H : CO_2H : OH$ = [illegible]) [illegible] *dung.* Durch Schmelzen von (s)-Isophtalsulfonsäure mit 10 Thln. Kali [illegible] 494) oder von Rufigallussäure mit 6 Thln. KOH (SCHREDER, *M.* [illegible]) — Schmelzp.: 284—285° (H.), 288° (corr.) (LÖNNIES, *B.* 13, 705). Löslich in [illegible] Wasser von 5° (L.), leicht in heifsem Wasser und in Alkohol und Aether. [illegible] unzersetzt in Nadeln. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe oder gelbbraune Färbung [illegible] beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Phenol. — $Ba.C_8H_4O_5 + 3H_2O$. Mikroskopische [illegible] Ist, einmal krystallisirt, sehr schwer löslich in Wasser (SCHREDER). — Das in [illegible] krystallisirende Zinksalz scheidet sich langsam aus, ist aber, einmal ausgeschieden, [illegible] in Wasser (L.). — $Cu(C_8H_5O_5)_2 + 4H_2O$. Grünes, unlösliches Krystallpulver. [illegible] $C_8H_4O_5$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser (H.).

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3)_2.C_8H_4O_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: [illegible] (HEINE).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = (C_2H_5)_2.C_8H_4O_5$. Monokline Prismen. Schmelzp.: [illegible]

5. **Oxyterephtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : OH$ = 1 : 4 : 3). [illegible] Beim Behandeln von Amidoterephtalsäure mit salpetriger Säure (BURKHARDT). Beim Schmelzen mit Kali von Bromterephtalsäure (FISCHLI, *B.* 12, 621), p-Xyl[illegible] akrol, Thymol (JACOBSEN, *B.* 11, 570), m-Oxy-p-Toluylsäure (HALL, REMSEN, *B.* [illegible]) und von Rufigallussäure (SCHREDER, *M.* 1, 439). — *Darstellung.* Man löst Amidoterephtalsäure in Natronlauge, säuert mit H_2SO_4 an, giebt die theoretische Menge Kaliumnitrit hinzu (BURKHARDT). — Pulver, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alk[illegible] schwerer in Aether. Sublimirt zum Theil unzersetzt, ohne vorher zu schm[illegible] wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive violettrothe Färbung. [illegible] bei der Destillation mit Sand in CO_2 und Phenol. Zerfällt beim Erhitzen mit [illegible] in CO_2 und m-Oxybenzoësäure (BURKHARDT), während beim Schmelzen mit [illegible] wesentlich Salicylsäure und nur wenig m-Oxybenzoësäure gebildet wird (BARTH, [illegible] *B.* 12, 1260).

Salze und Ester: BURKHARDT. — $Ba.C_8H_4O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, zie[illegible] löslich in Wasser. Verliert im Exsiccator $1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Niederschlag, unlösli[illegible]

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3)_2.C_8H_4O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure [illegible] geist und HCl. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 94°. Die wässrige Lö[illegible] sich mit Eisenchlorid violettblau. Leicht löslich in Alkalien.

Acetyldimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = (C_2H_3O).C_6H_3(CO_2.CH_3)_2$. *Darstellu*[illegible] Erhitzen des Dimethylesters mit Acetylchlorid. — Blumenkohlähnliche Drusen. [illegible] 76°. Unlöslich in Natronlauge.

Oxyterephtalmethyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildun*[illegible] Oxydation von m-Homosalicylmethyläthersäure $C_6H_3(OCH_3)(CH_3)(CO_2H)$ mit [illegible] lösung (SCHALL, *B.* 12, 828). Bei der Oxydation von Thymolmethyläther [illegible] Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1879, 519). — Kleine Prismen au[illegible] Schmelzp.: 277—279°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifs[illegible] und in Aether. Das Ammoniaksalz wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt. Zerfällt [illegible] hitzen mit Salzsäure auf 160° in CH_3Cl und Oxyterephtalsäure.

Oxyterephtaläthyläthersäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bild*[illegible] der Oxydation von Thymoläthyläther mit verd. Salpetersäure (PATERNÒ, CANZ[illegible]

…: 253—254°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, kaum löslich in und Benzol, etwas besser in Alkohol.

…trooxyterephtalsäure $C_8H_4N_2O_9 = OH.C_6H(NO_2)_2(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Durch … von 2 Thln. Oxyterephtalsäure mit 15 Thln. rauchender (nicht rother) Salpetersäure … Thln. Pyroschwefelsäure (BURKHARDT, *B.* 10, 1273). — Grofse, goldgelbe Krystalle …ser). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Wasser; daraus durch Aether extrahirbar. …$H_2N_2O_9$. Gelb, krystallinisch schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_8H_3N_2O_9)_2$. …rystallpulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_8H_2N_2O_9 + 2H_2O$. Blutrothe …, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_3N_2O_9$. Gelbes Krystallpulver, in Wasser leicht löslich.

…ercimerinsäure $C_8H_6O_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Quer…it 3 Thln. Kali, bis die Masse nicht mehr schäumt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* …0). — Körner oder kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. …urch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Reducirt Silber- und alkalische Kupfer…. Wird durch Bleizucker gefällt.

…ropiansäure $(OH)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$ (COH : OH : OH = 1 : 3 : 4). *Bil-* … Beim Erhitzen von Opiansäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH)CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure …T, *J.* 1877, 770). — Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Die entwässerte …chmilzt bei 171° (cor.). In Wasser leichter löslich als Opiansäure. Reducirt ammonia… Silberlösung in der Kälte. Wird durch Eisenchlorid tief blaugrün gefärbt. — …eisalz ist ein voluminöser Niederschlag.

…ropianmethyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_2(OH)(COH)CO_2H + xH_2O$. *Bil-* … Beim Erhitzen von Opiansäure mit conc. Salz- oder Jodwasserstoffsäure auf 100° …IESSEN, FOSTER, *J.* 1867, 519). — *Darstellung.* Man leitet 2 Tage lang durch eine … erhitzte Lösung von 50 g Opiansäure in 600 ccm starker Salzsäure Salzsäuregas, bis … kalten keine Opiansäure mehr auskrystallisirt. Dann verdampft man die Lösung auf … des Volumens, löst die ausgeschiedene Säure in Wasser, neutralisirt genau mit NH_3 und …Cl_2 hinzu. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, den man abfiltrirt, und das Filtrat …nun, auf Zusatz von mehr NH_3, zu einer gelblichgrünen Gallerte von methyläthersaurem …ieses wird abgesogen und durch H_2SO_4 zerlegt (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 353). — Lange …; dicke, glasglänzende Säulen oder perlmutterglänzende Blättchen. Enthält wech…engen Krystallwasser, das an der Luft leicht entweicht. Die bei 100° getrocknete, …eie Säure schmilzt bei 154° (P.). Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid …nkelblaue Färbung. — $Ba.C_9H_6O_5 + H_2O$. Gallertartiger Niederschlag, erhalten durch …er Säure mit $BaCl_2$ und viel NH_3 (P.). Wandelt sich bei mehrtägigem Stehen, unter …in körnige Krystalle um.

…ropiandimethyläthersäure (Opiansäure) $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$ *J. pr.* [2] 24, 353). *Bildung.* Bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein …d. Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 1), mit Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 86, 193) …t Platinchlorid (BLYTH, *A.* 50, 37). — *Darstellung.* In eine kochende Lösung von … in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure wird so lange Braunstein eingetragen, als …sentwicklung erfolgt. Dann wird siedendheifs filtrirt und die auskrystallisirte Opiansäure …ser umkrystallisirt. Durch Natriumhypochlorit kann sie völlig entfärbt werden (WÖHLER). …n leitet durch eine kochende Lösung von 1 Thl. Opiansäure in 20 Thln. Wasser 2—3 Stunden …petrige Säure, lässt erkalten, löst die auskrystallisirte Säure in wenig heifsem Wasser und …$_2SO_4$ und setzt $KMnO_4$ hinzu, bis die Lösung weingelb wird (PRINZ). — Sehr dünne, …ismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; löslich in Alkohol …ther. Schmelzp.: 145° (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 323). Zersetzt sich …eim Schmelzen. Geht durch Oxydation in Hemipinsäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ …ÖHLER) und durch Reduktion mit Natriumamalgam (oder Zink und Schwefelsäure) …onin $(CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle{CH_2 \atop CO}\right\rangle O$ (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1863, 446). Wird von …ger Säure nicht verändert; mit conc. Salpetersäure entstehen Nitroopiansäure, Nitro…säure und eine sehr kleine Menge eines Körpers $C_{10}H_{10}NO_6$ (?), der aus heifsem … in mikroskopischen Nadeln krystallisirt, in Alkohol und Wasser unlöslich ist …h in Natronlauge erst beim Kochen löst (PRINZ). Mit PCl_5 entsteht ein Chlorid, … mit Alkohol Opiansäureester liefert und beim Behandeln mit Zink und Salz…n Mekonin übergeht (P.). Zerfällt beim Erwärmen mit conc. Kalilauge in …n und Hemipinsäure. $2C_{10}H_{10}O_5 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{10}H_{10}O_6$ (MATTHIESSEN, FOSTER, … 1, 332). Beim Erhitzen mit HCl oder HJ werden CH_3Cl (resp. CH_3J) und …nmethyläthersäure gebildet. Beim Erwärmen mit viel Vitriolöl entsteht das An…derivat Rufiopin $C_{14}H_8O_6$. Bei der Destillation mit Natronkalk wird Methyl-

vanillin $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$ erhalten. Verbindet sich mit Basen und, nach Ar Aldehyde, mit NH_3, SO_2, H_2S.

Salze und Derivate: WÖHLER. — $Ba(C_{10}H_9O_5)_2$. Prismen, sehr leicht lösl Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Säulen. Schmilzt bei 150°. — $Ag.\bar{A} + xH_2O$. Kurze Pri Schmilzt unter Zersetzung bei 200°.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_2H_5.C_{10}H_9O_5$. *Darstellung.* Durch Sättigen einer a lischen Opiansäurelösung mit SO_2. — Feine Prismen. Schmelzp.: 92,2° (ANDERSON, 194). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Opiammon $C_{20}H_{19}NO_8$. *Bildung.* Opiansäure verbindet sich direkt mit Nl krystallisirtem opiansaurem Ammoniak. Wird aber die Lösung verdunstet, so hinter Opiammon. $2C_{10}H_{10}O_5 + NH_3 = C_{20}H_{19}NO_8 + 2H_2O$. — Gelbliches Pulver, unlösl Wasser, löst sich sehr langsam und nicht ohne Zersetzung in siedendem Alkohol. fällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in NH_3 und Opiansäure. Wird von verdü Mineralsäuren nicht verändert; beim Kochen mit Alkalien entweicht NH_3, und es sich Opiansäure, sowie eine stickstoffhaltige, gelbe Säure (Xanthopensäure).

Opianschweflige Säure $C_{10}H_{10}O_5.H_2SO_3$. *Bildung.* Durch Einleiten von S eine heifse, wässrige Opiansäurelösung. — Krystallinisch. Wird, in reinem Zustande, durch Wasser zersetzt. — $(C_{10}H_{10}O_5.HSO_3)_2Ba + 3H_2O$. Rhomboëdrische Tafeln, wenig in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sechsseitige Tafeln.

Thioopiansäure $C_{10}H_{10}O_4S = (CH_3O)_2.C_6H_2(CHS).CO_2H$. *Darstellung.* Durc leiten von H_2S in eine siedende, wässrige Lösung von Opiansäure. — Fällt als gelbes, am Pulver nieder. Die bei niederer Temperatur gebildete Thioopiansäure krystallisi Alkohol in feinen, blassgelben Prismen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in A Löst sich in Alkalien, die Lösung enthält aber, nach einiger Zeit, Alkalisulfid. — $Ag.C_{10}$ Braungelber Niederschlag, der bald Ag_2S abscheidet.

Condensationsprodukt der Opiansäure $C_{40}H_{38}O_{19}$ (?). *Bildung.* Beim E von Opiansäure über ihren Schmelzpunkt (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, Krystalle (aus Alkohol).

Chlornoropiansäure $C_8H_5ClO_5$. **Methyläthersäure** $C_9H_7ClO_5 = (CH_3O)$ $(OH)(CHO).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Eintragen von 3 Thln. $KClO_3$ in eine Lös 1 Thl. Noropianmethyläthersäure in kalter, conc. Salzsäure (PRINZ). — Grofse, gl Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 206°. Liefert beim Behandeln mit $KClO_3$ un Chloranil.

Dimethyläthersäure (Chloropiansäure) $C_{10}H_9ClO_5 = (CH_3O)_2.C_6HCl(CHO)$ *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Opiansäure in heifser, conc. Salzsä $KClO_3$ (PRINZ). — Glänzende, kleine Nadeln (aus Wasser). Die Salze krystallisiren

Brompiansäure $C_{10}H_9BrO_5 = (CH_3O)_2.C_6HBr(CHO).CO_2H$. Mikroskopische Schmelzp.: 192°. In Wasser schwerer löslich als Opiansäure (P.).

Nitronoropiansäure $C_8H_5(NO_2)O_5$. **Methyläthersäure** $C_9H_7NO_7 + H_2O =$ $C_6H(NO_2)(CHO)(OH).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Noropiani äthersäure mit verdünnter Salpetersäure. — Krystalle.

Dimethyläthersäure (Nitroopiansäure) $C_{10}H_9NO_7 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)$ CO_2H. *Bildung.* Entsteht, neben Nitrohemipinsäure und wenig eines in Wasser lichen Körpers $C_{10}H_{10}NO_6$, beim Eintragen von 1 Thl. Opiansäure in 1 Thl. höchs Salpetersäure (PRINZ). Man lässt das Produkt 1 Stunde lang stehen, wäscht da wenig kaltem Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus heifsem Wasser um. — gelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 166°. Liefert beim Kochen mit verd. S säure keine Nitrohemipinsäure. Wird von Zinnchlorür zu Azoopiansäure reducir Salze sind leicht löslich in Wasser. — $K.C_{10}H_8NO_7 + 3H_2O$. Grofse, dicke, durch Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, gelbe Nadeln.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_7 = C_{10}H_8NO_7.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit und HCl (P.). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 96°. Löslich in CS_2 und in l Benzol, sehr leicht löslich in Aether. Wird schon von kochendem Wasser verseift

Azoopiansäure $C_{20}H_{18}N_2O_{10} = (CH_3O)_2.C_6H(CHO)(CO_2H)N:N.C_6H(CHO)(C$ CO_2H. *Bildung.* Beim Versetzen einer kochenden Lösung von Nitroopiansäu salzsaurem Zinnchlorür (PRINZ). — Lange, feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Z sich bei etwa 184°. Löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (von Unzersetzt löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Liefert beim A in rauchender Salzsäure eine in Prismen krystallisirende Verbindung mit HCl, di beim Trocknen über H_2SO_4 alle Säure verliert. Brom wirkt substituirend. Von Na amalgam wird Azoopiansäure, in alkalischer Lösung, nicht angegriffen. Liefert Kochen mit Barytwasser Amidohemipinsäure $(CH_3O)_2.C_6H(NH_2)(CO_2H)_2$. — $Ba.C_{20}H_{16}$ $+ 6H_2O$. Feine Nadeln.

. **Isonoropiansäure** $(OH)_2.C_6H_2(COH).CO_2H(CO_2H : OH : OH : COH = 1:3:4:5)$. *...dung.* Durch 3—4stündiges Erhitzen von 1 Thl. Aldehydovanillinsäure mit 22 Thln. ...säure (spec. Gew. = 1,10) und 30 Thln. Wasser auf 170—180° (TIEMANN, MENDEL...N, *B.* 10, 400). Die gebildete Säure wird durch Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die aus dem Benzol auskrystallisirte ...re aus Wasser umkrystallisirt. — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung etwas ...r 240°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. ...bt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die durch Soda in violettroth über...t. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLING'sche Lösung ...n Kochen. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in röthlich...b übergeht.

Aldehydovanillinsäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_2(OH)(COH).CO_2H(CO_2H : OCH_3 : OH : ...H = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Vanillin, beim Kochen von (1 Mol.) ...illinsäure $(CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H$ mit (5 Mol.) Aetznatron (gelöst in der doppelten ...ge Wasser) und (1 Mol.) Chloroform. $C_8H_6O_4.Na_2 + CHCl_3 + 3NaOH = C_9H_6O_5.Na_2 ...NaCl + 2H_2O$ (TIEMANN, MENDELSSOHN, *B.* 9, 1280). — Feine, seideglänzende Nadeln ...s Wasser). Schmelzp.: 221—222°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr ...heifsem. Löslich in Aether; wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen. ...bt mit Eisenchlorid eine schmutzig rothviolette Färbung. Löst sich in Natronlauge ...intensiv gelber Farbe. Reducirt Silberlösung nur nach Zusatz von NH_3.

Die Constitution der Aldehydovanillinsäure ergiebt sich aus der Thatsache, dass bei ...Synthese von Aldehyden aus Phenol oder Phenolsäuren, die Aldehydgruppe COH sich ...s in die o- oder p-Stellung zum Hydroxyl des Phenols begiebt. Da nun in der ...nillinsäure $(CO_2H : OCH_3 : OH = 1:3:4)$ die p-Stelle schon besetzt ist, so kann sich ...CHO-Gruppe nur neben das Hydroxyl lagern. In der Aldehydovanillinsäure stehen ...CHO und OH in derselben Stellung wie im Salicylaldehyd. Damit stimmt auch ...Verhalten der Aldehydovanillinsäure gegen Alkalien und Eisenchlorid überein.

Salze und Derivate: TIEMANN, MENDELSSOHN, *B.* 10, 395. — Das Kupfersalz ist ...grüner Niederschlag. Aldehydovanillinsäure reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — Das ...isalz ist ein krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3.C_9H_7O_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Säure mit ...methyl, Kali und Holzgeist. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 134—135°. Löslich in ...lensauren Alkalien. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Holzgeist und Aldehydo...illinsäure gespalten.

Isopiansäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester ...er Säure entsteht beim Erhitzen von Aldehydovanillinsäure mit KOH, Jodmethyl und ...lzgeist, neben Aldehydovanillinsäuremethylester (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 397). Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 210—211°. Leicht löslich in Alkohol und ...her. Löst sich farblos in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bildet ... $NaHSO_3$ ein schwer lösliches Doppelsalz. Das Bleisalz ist krystallinisch; schwer ...ch in Wasser. — Das Kupfersalz ist ein bläulichweifser, das Silbersalz ein beständiger, ...her Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3.C_{10}H_9O_5$. Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). ...melzp.: 98—99°. Wenig löslich in heifsem Wasser. Unlöslich in verdünnter Alkali...ge. (Unterschied und Trennung von Aldehydovanillinsäuremethylester.)

... **Dioxybenzoylcarbonsäure** (Veratroylcarbonsäure) $(OH)_2.C_6H_3.CO.CO_2H(CO : ...:OH = 1:3:4)$. **Dimethoxylbenzoylcarbonsäure** $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.CO_2H_3.C_2O_2H$. *...dung.* Bei der Oxydation von Eugenolmethyläther mit Chamäleonlösung bei 80—90° ...MANN, MATSMOTO, *B.* 11, 142). — Feine Nadeln (aus trocknem Benzol). Krystallisirt ...Gegenwart von Wasser in wasserhaltigen, prismatischen Tafeln, welche rasch verwittern. ...wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 100°, die entwässerte Säure bei 138—139°. ...ht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Oxydationmitteln in Veratrinm...e übergeführt. Giebt beim Schmelzen mit Kali glatt Protokatechusäure. — Das Blei...z ist ein krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag.

...äuren $C_9H_8O_5$.

o-(-Oxyuvitinsäure $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2(CO_2H : OH : CO_2H : CH_3 = 1:2:3:5)$. *...dung.* Entsteht, neben wenig Oxytrimesinsäure, beim Schmelzen von (s-)Mesitol ... $C_6H_2(CH_3)_3$ mit Kali und beim Schmelzen von o-Oxymesitylensäure mit Kali (JACOBSEN, ...95, 285). Die beim Schmelzen von Mesitol mit Kali erhaltenen Säuren werden mit ...ser destillirt, so lange flüchtige Säuren übergehen, der Rückstand mit $BaCO_3$ gesättigt, ...Lösung eingedampft und der Rückstand in kaltem Wasser gelöst. Hierbei bleibt ...trimesinsaures Baryum ungelöst, während das Oxyuvitinsalz in Lösung geht. — Lange

$10H_2O$. — $Ag_2.C_{10}H_8O_5 + H_2O$. Krystallpulver, kaum löslich in Wasser: — $Ag_2.C_{10}H_8O_5$ ... H_2O. Nadeln.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_5$.

1. **Cotarninsäure.** *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Cotarnin mit sehr dünnter Salpetersäure. $C_{12}H_{13}NO_3 + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_5 + CH_3.NH_2$ (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 1, 335). Entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ...kotin (?) (ANDERSON, *A.* 86, 292). Entsteht nicht bei der Oxydation von Co... (WRIGHT, *Soc.* 32, 525), sondern wahrscheinlich nur durch Oxydation einer Beimengung ... Cotarnins (GERICHTEN, *B.* 13, 1638). — Leicht löslich in Wasser; wenig lösli... Alkohol und daraus durch Aether fällbar. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. ... durch Bleizucker völlig ausgefällt. — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_5$. Sehr wenig löslich in heißem W...

2. **Sinapinsäure.** *Bildung.* Sinapin zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Si...säuer und Cholin. $C_{16}H_{23}NO_5 + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_5 + C_5H_{15}NO_2$ (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 19). — Kleine Prismen. Schmilzt zwischen 150—200°. In kaltem Wasser schwer löslich, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem, unlöslich in Aether. Salze sind meist sehr schwer löslich und sehr unbeständig. Das Kalisalz zersetzt sich an der Luft; es giebt mit Eisenchlorid einen rothen Niederschlag. — $Ba.C_{11}H_{10}O_5$ ... 110°). Ziemlich beständiger Niederschlag.

3. **Benzhydrylpropioncarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).C_2H_4.CO_2H$. *Bil...* Die freie Säure existirt nicht, da sie sofort in Wasser und Anhydrid zerfällt. ... entsteht beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Phtalylpropionsäure C... mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1681). — $Ba.C_{11}H_{10}O_5$. *Darst...* Durch Kochen des Anhydrids mit Barytwasser, Entfernen des freien Baryts durch C... Fällen der Lösung mit Alkohol.

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH \\ CO\end{matrix}\right\rangle O \cdot C_2H_4.CO_2H$. Glasglänzende Nadeln (aus schw... Alkohol). Schmelzp.: 140°. Wenig löslich in kaltem Wasser, mäßig leicht in h... leicht in Alkohol u. s. w. Zerlegt kohlensaure Salze. — $Ba(C_{11}H_9O_4)_2$. Durch Sätti... Anhydrids mit $BaCO_3$. — $Ag.C_{11}H_9O_4$. Körnig-krystallinische Fällung.

4. **Säure** $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Nicht im frei... stande bekannt. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Bittermandel... Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid (FITTIG, *B.* 14, 1825). $C_7H_6O + Na_2C... + (C_2H_3O)_2O = C_{11}H_{10}O_4 + 2Na.C_2H_3O_2$. — Beim Zerlegen der Salze mit Minera... wird sofort das **Anhydrid** $C_{11}H_{10}O_4$ erhalten. Dieses krystallisirt, schmilzt b... und zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Phenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$. Das Anhydr... hält sich wie eine einbasische Säure; durch längeres Kochen mit Basen liefert ... Salze $Me_2.C_{11}H_{10}O_5$.

5. Säure $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das An... dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Bittermandelöl mit brenzweinsaurem Natriu... Essigsäureanhydrid auf 120—130° (FITTIG, *B.* 14, 1825). $C_7H_6O + Na_2.C_5H... (C_2H_3O)_2O = C_{12}H_{12}O_4 + 2Na.C_2H_3O_2$.

Das **Anhydrid** $C_{12}H_{12}O_4$ bildet Krystalle, die bei 177° schmelzen. Es zerfä... der trocknen Destillation in CO_2 und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$. Das Anhydr... bindet sich nicht mit Brom, aber mit HBr entsteht eine Säure $C_{12}H_{13}BrO_4$. Mit ... bildet das Anhydrid Salze $Me'.C_{12}H_{11}O_4$ und durch mehr Base Salze $Me_2.C_{12}H_{12}O...$

6. Säuren $C_{14}H_{18}O_5$.

1. **Filixsäure.** *Vorkommen.* In der Wurzel von Aspidium Filix mas (LUC... 54, 119). — *Darstellung.* Das officinelle (wurmtreibende) Extractum filicis wird durch dre... Maceriren der gepulverten und getrockneten Wurzel mit 3 Thln. Aether und Verdunst... ätherischen Auszuges erhalten. Nach längerem Stehen scheidet sich daraus Filixsäure ... man abpresst, in wässrigem Alkohol, unter Zusatz von Potasche, löst und dann mit verd... säure fällt. Sie wird aus Aether umkrystallisirt (GRABOWSKI, *A.* 143, 279). — Undeu... Krystalle. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in A... Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Buttersäure und Phloroglucin. $C_{14}H_{18}O_5 + ... = 2C_4H_8O_2 + C_6H_6O_3$. Dampft man die Lösung der Filixsäure in conc. Kalilauge nur s... ab, dass sie breiig wird, so entsteht ein Körper $C_{10}H_{12}O_4$, wahrscheinlich Phlorog... Monobutyrat. $C_{14}H_{18}O_5 + H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + C_4H_8O_2$. Aus Phloroglucin und Bu... chlorid entsteht keine Filixsäure. — $Pb(C_{14}H_{17}O_5)_2$.

Chlorfilixsäure $C_{14}H_{17}ClO_5$. *Darstellung.* Durch Ueberleiten von trocknem

gelinde erwärmte Filixsäure (LUCK, *Gm.* 7, 1064). — Amorph, gelbbraun. Unlöslich Wasser, löslich in Alkohol, Aether und CS_2. — $Pb(C_{14}H_{16}ClO_5)_2$. Niederschlag.

Trichlorfilixsäure $C_{14}H_{15}Cl_3O_5$. *Darstellung.* Durch Einleiten von überschüssigem durch Wasser, in welchem Filixsäure vertheilt ist (LUCK). — Amorph, gelb, unlöslich Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $Pb(C_{14}H_{14}Cl_3O_5)_2$. Niederschlag.

Hydroxydibenzoësäure. *Bildung.* Hydroxybenzylursäure (S. 1156) zerfällt beim mit conc. Kalilauge in Benzylalkohol, Glycin und Hydroxydibenzoësäure. $NO_5 + H_2O = 2C_7H_8O + 2C_2H_5NO_2 + C_{14}H_{18}O_5$ (OTTO, *A.* 134, 330). — Die freie oxydirt sich äufserst leicht an der Luft.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_5 = (C_2H_5)_2.C_{14}H_{16}O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol HCl (OTTO). — Flüssig. Siedep.: 205—207°. Schwerer als Wasser. Von äufserst lichem Geruche. Unlöslich in Wasser.

CXXXV. Säuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

äure $C_8H_4O_5$.

Methyläthersäure (Opinsäure) $C_9H_6O_5 + 2H_2O = CH_3O.C_8H_8O_4$. *Bildung.* Bei Einwirkung von HJ auf Hemipinsäure. $C_{10}H_{10}O_6 + HJ = C_9H_6O_5 + CH_3J + H_2O$ ETTI, *A. Spl.* 7, 151; BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 809). — *Darstellung.* Man erwärmt die Hemipinsäure mit etwas ganz conc. Jodwasserstoffsäure bis sich Gasblasen entwickeln, schwenkt man um bis die Gasentwickelung aufhört, erwärmt hierauf wieder u. s. f. Die Jodwasserstoffsäure wird durch HgO entfernt und die Lösung eingedampft. — Lange en. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol, nur spurenweise in Aether. Wird Eisenchlorid bläulich-violett gefärbt. Wird bei 105° zähe und schmilzt vollständig 148°. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Ist wahrscheinlich das Anhydrid der zweibasisch-vieratomigen Norhemipinmethylersäure $C_9H_8O_6 = C_6H_2(OCH_3)(OH)(CO_2H)_2$.

äure $C_9H_6O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Behandeln des Oxyons $C_{16}H_9(OH)O_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (BREUER, ZINCKE, *B.* 14, 1897). *Darstellung.* Man löst 10 g des Oxychinons in Natron und $^1/_2$ l Wasser auf, setzt 17 g $MnKO_4$ ählich hinzu und erwärmt auf 100°. Man versetzt die Lösung mit HCl und schüttelt mit er aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird an Baryt gebunden; erst krystallisirt das der Säure $C_9H_6O_5$. — Oel, das sehr langsam krystallinisch erstarrt und dann bei —197° schmilzt. Leicht löslich in Lösungsmitteln, aufser in $CHCl_3$. Liefert beim itzen nur Phtalsäureanhydrid. — $K_2.C_9H_4O_5$. Feine Nadeln oder Blättchen; sehr leicht ch in Wasser. — $Ba.C_9H_4O_5 + 2H_2O$. Grofse, hexagonale Tafeln (aus Wasser). Bleibt bei unverändert. — $Cu.C_9H_4O_5 + Cu(OH)_2 + 6H_2O$. Dicke, blaue, leicht lösliche Krystalle. — $C_9H_4O_5$. Krystallinischer Niederschlag.

Säuren $C_{10}H_8O_5$.

Benzoylessig-o-Carbonsäure $C_{10}H_8O_5 + H_2O = CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H + H_2O$. *ldung.* Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$, in überschüssiger kalter Natronlauge gelöst, nimmt ser auf. Säuren fällen aus der Lösung Benzoylessig-o-Carbonsäure. Die Phtalylgsäure ist daher als Anhydrid dieser Säure aufzufassen (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10,). — Glasglänzende, breite Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwickelung 90° und zerfällt dabei in CO_2, Wasser und Acetophenoncarbonsäure $C_9H_8O_3$. Auch ch Kochen mit Wasser oder Alkalien erfolgt diese Zerlegung. — $Ag_2.C_{10}H_6O_5$. Feinig-krystallinischer Niederschlag.

Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_7ClO_5$. *Bildung.* Durch Behandeln von Naphtalin Kaliumchlorat und Schwefelsäure. $C_{10}H_8 + 3ClHO_3 = C_{10}H_7ClO_5 + 2HCl + H_2O$ RMANN, *A.* 151, 63). — *Darstellung.* Eine bei 80° bereitete Lösung von 128 g Naphtalin 600 g reiner Schwefelsäure wird mit 600 g Wasser verdünnt, 128 g Naphtalin hinzugefügt innerhalb 5 Tagen, in sehr kleinen Portionen, 368 g gepulvertes Kaliumchlorat zugesetzt, so das Gemisch nie über 40° warm wird. Ist alles Gas verschwunden, so wird die abgeschiee butterartige Masse wiederholt mit warmem Wasser ausgezogen, die wässrigen Auszüge mit her geschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand in Benzol aufgenommen. In dem ol lösen sich Chloroxynaphtalinsäure und etwas Phtalsäure. — Syrup, ziemlich leicht lösh in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Geht beim Kochen mit Wasser, rascher beim Behandeln mit Baryt, in Dioxynaphtalinsäure $C_{10}H_8O_6$ über.

4. **Benzoxyl-o-Propioncarbonsäure** $C_{11}H_{10}O_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO_2H$. *Bild* Beim Auflösen von Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4$ in überschüssiger Natronlauge (GAB MICHAEL, *B.* 11, 1680). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig, sondern zerfällt in Wasser und Phtalylpropionsäure.

5. **Säure** $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CH : CH.CHO$ (?). *Bildung.* Bei der dation von Eugetinmethyläthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(C_3H_5).CO_2H$ mit $KMnO_4$ (WA MANN, *Bl.* 32, 3). — Schmelzp.: 162—163°.

6. **Benzylacetsuccinsäure** $C_{13}H_{14}O_5 = CH_3.CO.C(C_7H_7)(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bild* Der Diäthylester dieser Säure $(C_2H_5)_2.C_{13}H_{12}O_5$ entsteht aus Acetsuccinsäur $C_2H_3O.CH\langle{}^{CH_2.CO_2.C_2H_5}_{CO_2.C_2H_5}$, Natriumalkoholat und Benzylchlorid (CONRAD, *B.* 11, — Siedep.: 310°; spec. Gew. = 1,088 bei 15° (gegen Wasser von 16,5°).

CXXXVI. Säuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. *α*-**Salylsäure** $C_{14}H_{14}O_5$ s. Salicylaldehyd.

2. **Dehydrocholalsäure** $C_{25}H_{36}O_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Cholalsäu CrO_3 und Eisessig (HAMMARSTEN, *B.* 14, 71). — *Darstellung.* Man versetzt all eine 10—15procentige Lösung krystallisirter Cholalsäure in Eisessig mit einer 10proc Lösung von CrO_3 in Eisessig, so dass das Gemisch nicht über 40—50° warm wird, dan man mit Wasser, löst den Niederschlag in Soda, fällt die Lösung mit Essigsäure und kryst die freie Säure aus siedendem Wasser um. — Feine, mikroskopische Nadeln. Sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und schwerer in Aether. Rechtsdrehend. Schmeckt intensiv bitter. Giebt mit Zuck Schwefelsäure keine Gallenreaktion. Natriumamalgam erzeugt eine krystallisirte — Einbasisch. — $Na.C_{25}H_{35}O_5$. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — (bei 110°). Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in Wasser, in warmem weniger als in — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). Gleicht dem Calciumsalz, ist aber leichter in Wasser löslich. — $+ \frac{1}{2}H_2O$ (bei 110°). Kleine, äufserst dünne Schuppen; in Wasser fast unlöslich. — $+ \frac{1}{2}H_2O$ (bei 115°). Kleine Säulen; in Wasser sehr schwer löslich. — Das Silb schwärzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Methylester $C_{26}H_{38}O_5 = CH_3.C_{25}H_{35}O_5$. *Darstellung.* Aus dem Bleisalz mit (bei 115°) (H.). — Feine Nadeln und vierseitige Prismen. Löslich in Alkohol (H.).

Aethylester $C_{27}H_{40}O_5 = C_2H_5.C_{25}H_{35}O_5$. Gleicht dem Methylester (H.).

CXXXVII. Säuren $C_nH_{2n-16}O_5$.

1. **Morin** oder **Morinsäure** $C_{12}H_8O_5$ — s. Gerbstoffe.

2. **Euxanthonsäure** $C_{13}H_{10}O_5$ — s. Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{10}$.

3. **Anisilsäure** $C_{16}H_{16}O_5 = (CH_3O.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, Anissäure, beim Kochen von Anisil $CH_3O.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.OCH_3$ mit alkoholi Kali (BOESLER, *B.* 14, 327). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit rothvi Farbe. Liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig CO_2 und Dioxybenzoph dimethyläther. — $Ba(C_{16}H_{15}O_5)_2$ (bei 100°). Nadeln.

CXXXVIII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. **Säure** $C_{11}H_4O_5$ — s. Graphitsäure $C_{11}H_4O_6$.

2. **Säuren** $C_{14}H_{10}O_5$.

1. **Säure aus Amidobenzoësäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Amidobenzoë

Kochen von Diazoamidobenzoësäure mit Ammoniak. $2C_{14}H_{11}N_3O_4 + H_2O = N_4 ... H_{10}O_4 + 2C_7H_7NO_2$ (GRIESS, *A.* 117, 37). — Krapprothes, amorphes Pulver. Unlöslich Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen braune, amorphe Niederschläge.

Dioxybenzoylbenzoësäure (Resorcinphtaleïn) $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Fluoresceïn mit (3 Thln.) Natron, bis die Masse ...mlich gelb wird. $O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_5 + C_6H_4(OH)_2$ (Resorcin) (BAEYER, *A.* 183, 23). — Grofse, stark gestreifte, gelbliche Krystalle (aus ...rigem Alkohol). Verliert das Krystallwasser im Vacuum. Schmelzp.: 200°. Schwer ...lich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol. Geht beim Erhitzen, für sich oder ... Resorcin, in Fluoresceïn über.

Dibromresorcinphtaleïn $C_{14}H_8Br_2O_5 = (OH)_2.C_6HBr_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromresorcin, beim Erhitzen von (1 Thl.) Tetrabromfluoresceïnkalium ... (20 Thln.) Natronlauge (von 50%) auf 140° (BAEYER, *A.* 183, 56). — Kleine, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 218—220°. In Wasser fast unlöslich, in siedendem Alkohol mit gelber Farbe leicht löslich. Natriumamalgam entzieht alles Brom.

Säuren $C_{15}H_{12}O_5$.

1. **Benzhydrylisophtalsäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein, sondern sofort in Wasser und das Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4$ zerfallen. Dieses erhält man bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ...rig-alkoholische Lösung der Benzoylisophtalsäure $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$ (ZINCKE, ...9, 1763).

Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4 = {C_6H_5.CH.C_6H_3.CO_2H. \atop O—CO}$ Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 206—207°. Löslich in Aether und $CHCl_3$, leicht in heifsem, absol. Alkohol. Einbasische Säure. Beim Behandeln mit überschüssigem Alkali entstehen Salze $C_{15}H_{10}O_5.Me_2$, welche aber nur in alkoholischer Lösung bestehen. Durch Wasser werden sofort in freies Alkali und Salze des Anhydrides $C_{15}H_9O_4.Me$ zerlegt. — Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser und wird daraus durch Alkohol in Form einer Gallerte gefällt, bei längerem Stehen körnig wird. — $Ba(C_{15}H_9O_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln, schwer löslich in verdünntem Alkohol. — $Ag.C_{15}H_9O_4$. Pulvriger Niederschlag.

Aethylester $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_9O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Glänzende Täfelchen oder Prismen. Schmelzp.: 114—115° (ZINCKE).

2. **Benzhydrylterephtalsäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoylterephtalsäure mit Zink und Salzsäure entsteht eine Säure $C_{15}H_{10}O_4$, ...enbar das Anhydrid der Benzhydrylterephtalsäure (WEBER, *J.* 1878, 403). — $Ca(C_{15}H_9O_4)_2 + 3H_2O$. Körniges Pulver.

Lobarsäure $C_{17}H_{16}O_5$. *Vorkommen.* In Lobaria adusta *Hoffm.* (vom Fichtelgebirge), einer dunkeln Flechtenvarietät Parmelia saxatilis, β-phaeotropa *Wallr.* (KNOP, *J.* 1872, 806). — *Darstellung.* Die Flechte wird mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol kochend gelöst und mit etwas Benzol versetzt. — Warzenförmige Conglomerate. Unlöslich in Wasser und Barytwasser, löslich in Kalilauge. Verändert sich nicht mit Ammoniak.

Guajakonsäure $C_{19}H_{20}O_5$(?). *Vorkommen.* Im Guajakharze (HADELICH, *J.* 1862, 496). — *Darstellung.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung der Alkalisalze der Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$. Die Lösung wird abgedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt und das in Lösung Gegangene durch CO_2 zerlegt. Die freie Guajakonsäure wird durch Auflösen in Aether von einem mitgefällten Harze befreit. — Amorph. Schmelzp.: 95—100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Essigsäure. Linksdrehend. Zerlegt Carbonate. Die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich. Das Calcium- und Bleisalz sind unlöslich. — $C_{19}H_{20}O_5.PbO$ (?).

Dialantsäure $C_{30}H_{42}O_5$ s. S. 1475.

CXXXIX. Säuren $C_nH_{2n-20}O_5$.

Säuren $C_{15}H_{10}O_5$.

1. **Benzoylisophtalsäure** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Ben-

zylisoxylol $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch (ZINCKE, *B.* 9, 1762. rohe Säure wird durch Umkrystallisiren aus wenig Toluol oder $CHCl_3$ gereinigt. — Krusten (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 278—280°. Sublimirt fast unz Schwer löslich in heifsem Wasser, in $CHCl_3$ und Toluol, leicht in Alkohol und Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in das Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4$ der Benzh isophtalsäure und durch Natriumamalgam in Benzylisophtalsäure $C_{15}H_{12}O_4$ üb $Ca.C_{15}H_8O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln oder Blättchen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Nadeln, leicht lösl kaltem Wasser, schwer in heifsem. — $Ag_2.\bar{A}$. Unlösliches Pulver.

Methylester $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3)_2.C_{15}H_8O_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersal Jodmethyl. — Schmelzp.: 117—118°. Schwer löslich in Alkohol (Z.).

Aethylester $C_{19}H_{18}O_5 = (C_2H_5)_2.C_{15}H_8O_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 95°. löslich in Aether und $CHCl_3$, etwas schwieriger in Alkohol (Z.).

2. **Benzoylterephtalsäure** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydati Benzylcymol $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_{13}$ mit Chromsäuregemisch (WEBER, *J.* 1878, 402). - unlöslich in Wasser und Toluol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt ob 290°. Wird durch Zink und Salzsäure zu Benzhydrylterephtalsäure und durch Natrium gam zu einer Säure $C_{15}H_{12}O_4$ reducirt. — $Ca.C_{15}H_8O_5 + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Krystalle, in Wasser schwer löslich.

Methylester $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3)_2.C_{15}H_8O_5$. Nadeln. Schmelzp.: 100—101° (W

Aethylester $C_{19}H_{18}O_5 = (C_2H_5)_2.C_{15}H_8O_5$. Quadratische Prismen. Schmelzp bis 101° (W.).

3. **Benzophenondicarbonsäure** $CO.(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht bei der dation von Dimethylphenylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ oder von Dimethylbenzop $CO(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch, neben Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ (WEIL 7, 1185). Man trennt diese beiden Säuren durch Darstellung ihrer Kaliumsalze (CRAFTS, *B.* 10, 2175). — Gallertartiger Niederschlag. Schmilzt und sublimirt ob 300°. — $Ag_2.C_{15}H_8O_5$ (A., C.).

4. **Säuren** $C_{15}H_{10}O_5$ aus $C_{21}H_{20}$. *Bildung.* Bei der Oxydation der Kohlenwass $C_{21}H_{20}$ (Siedep.: 392—396°), welche als Nebenprodukt von der Darstellung des B toluols (aus Benzylchlorid, Toluol und Zink) erhalten werden, entstehen, neben a Körpern, α- und β-Dibenzoylbenzoësäure und eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$, die nicht sc und ein leicht lösliches Baryumsalz giebt. — Beim Schmelzen der α-Dibenzoylbenzo $C_{21}H_{14}O_4$ mit Kali wird, neben viel Benzoësäure, eine kleine Menge einer isom Säure $C_{15}H_{10}O_5$ gebildet, die auch umschmelzbar ist (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 115

2. Benzoylcumidinsäure $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* En neben zwei anderen (in Wasser löslichen) Säuren, bei der Oxydation von Durylb $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$ (FR. MEYER, ADOR, *J.* 1879, 562). — Unlöslich in Wasser. Sc bei 85°; wird in höherer Temperatur fest und schmilzt dann bei 173°. Wird durch in eine in Wasser unlösliche Säure übergeführt, die ein Krystallpulver bildet, und Baryumsalz in Schuppen krystallisirt. — $Ba.C_{17}H_{12}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Lange, seideglä Nadeln.

3. Hydrabietinsäure $C_{44}H_{68}O_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer warmen alkohol Lösung von Abietinsäure mit Natriumamalgam (MALY, *Z.* 1866, 34). — Glänzende Blä Beginnt bei 140—145° zu schmelzen, ist aber erst bei 160° flüssig. Unlöslich in W leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na_2.C_{44}H_{66}O_5 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. — Das Calciumsalz ist ein flockiger Niederschlag, d in Alkohol löst. — Das Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

CXL. Säuren $C_nH_{2n-22}O_5$.

1. Oxyanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_5 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2(OH).CO_2H$ (OH : = 1 : 2 ?). *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von 1 Thl. anthrachinoncarbon Natrium $Na.C_{15}H_7O_4$ mit 6 Thln. Natron auf 200° (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 83). - limirt unter theilweiser Zersetzung in orangegelben Nadeln. Schmelzp.: 260°. Sehr löslich in Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit gelbrother Farbe und in Alkalien m selben Farbe wie Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Löst Natriumacetat und Ammoniumoxalat (Unterschied von Anthrachinon) und wird aus Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt. Erhitzt man die Säure einige Stunden la

ersetzt sie sich zum Theil in CO_2 und einen dem Alizarin ähnlichen Körper, ›rfahnenähnlichen Formen sublimirt, bei 265° schmitzt und gebeizte Zeuge nicht ›limirt man aber die Säure über erhitztem Asbest, so wird Alizarin gebildet. ryumsalz ist ein blauer Niederschlag.

$C_{16}H_{10}O_5$ — siehe Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ S. 1601.

CXLI. Säuren $C_nH_{2n-24}O_5$.

ıäure $C_{18}H_{12}O_5$. *Bildung.* Durch Behandeln des Anhydrids mit Kalilauge ı Kochen von Vulpinsäure mit Kalkmilch (SPIEGEL, *B.* 13, 1631). — Gelbe ıus Alkohol). Schmelzp.: 214—215°. Zerfällt in höherer Temperatur in Wasser Irid. Ziemlich löslich in Wasser und daraus durch Säuren fällbar. Löslich $CHCl_3$, Benzol, Eisessig; sehr leicht in Alkohol. Wird von alkalischer Kalium-atlösung zu Oxalsäure und Phenylglyoxylsäure oxydirt. Bei der Reduktion aub und Ammoniak entsteht, neben CO_2 und anderen Produkten, Hydrocor-e $C_{17}H_{16}O_3$. — Das neutrale Calciumsalz bildet blassgelbe, schwerlösliche Nadeln. ‹glänzenden, hellgelben Blättchen des neutralen Baryumsalzes sind sehr schwer Vasser. — $Ag_2.C_{18}H_{10}O_5 + H_2O$. Lange Nadeln, nicht unzersetzt löslich in heifsem $Ag.C_{18}H_{11}O_5$. Die wässrige Lösung der freien Säure giebt mit $AgNO_3$ einen Nieder-saurem Salz und freier Säure, dem durch Aether die freie Säure entzogen wird. Das bildet gelbe, kleine Prismen von grofser Beständigkeit.

omethylester (Vulpinsäure) $C_{19}H_{14}O_5 = CH_3.C_{18}H_{11}O_5$. *Vorkommen.* In te Cetraria vulpina (Lichen vulpinus *L.*) (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 56; . 1864, 554). In der an Sandsteinfelsen wachsenden Flechte Parmelia parietina 1864, 553). — *Darstellung.* 1 Thl. Cetrariaflechte wird mit 20 Thln. lauwarmem l etwas Kalkmilch digerirt, die erkaltete Lösung mit HCl gefällt und der Nieder-Alkohol (oder Aether) umkrystallisirt (M., ST.). Die alkoholischen Lösungen ver-n zur Trockne, zieht den Rückstand mit Soda aus und fällt die Lösung mit HCl *B.* 13, 1629). Oder man versetzt den Kalkauszug mit NaCl und krystallisirt das ıde Calciumsalz aus Wasser um (SPIEGEL). — Aus der Parmeliaflechte kann die Säure h CS_2 ausgezogen werden. — Gelbe Nadeln oder monokline Krystalle (aus Aether). : 148° (SPIEGEL). Zerfällt oberhalb 200° in Holzgeist und Pulvinsäureanhydrid. 376 Thln. siedendem und in 200 Thln. kaltem Alkohol (von 80%) (ST.); lös-Thln. Alkohol (von 90%) bei 17° und in 88,3 Thln. siedendem Alkohol (BOLLEY). lich in Aether und noch leichter in $CHCl_3$. Wird von kochendem Ammoniak ›griffen. Zerfällt beim Kochen mit Kalkmilch in Holzgeist und Pulvinsäure Kochen mit verdünnter Kalilauge in CO_2, Holzgeist und Oxatolylsäure $C_{16}H_{16}O_3$. hen mit Barytwasser tritt Spaltung in Holzgeist, Oxalsäure und α-Toluylsäure n. $C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = CH_3(OH) + C_2H_2O_4 + 2C_8H_8O_2$. BOLLEY und STEIN ›ei der Zerlegung ihrer Vulpinsäure mit Baryt keinen Holzgeist.
›: MÖLLER, STRECKER. — $NH_4.C_{19}H_{13}O_5 + H_2O$. Gelbe Krystalle. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Hell-ln.

ıthylester $C_{20}H_{16}O_5 = (CH_3)_2.C_{18}H_{10}O_5$. *Darstellung.* Aus dem neutralen Silber-Iodmethyl (SPIEGEL). — Kleine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 138—139°.

ináthylestersäure $C_{20}H_{16}O_5 = C_2H_5.C_{18}H_{11}O_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von ›anhydrid in alkoholische Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (SPIEGEL). — feln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Zerfällt beim Erhitzen in Weingeist nsäureanhydrid.

pulvinsäuremethylester $C_{21}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_{18}H_{10}O_4.CH_3$. *Darstellung.* ›hen von Vulpinsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Atlasglänzende Nadeln hol). Schmelzp.: 156°. Unlöslich in Soda.

insäureanhydrid $C_{18}H_{10}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Vulpinsäure oberhalb ı Erwärmen von Pulvinsäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). lbe, mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 220—221°. Sublimirt in adeln. Kaum löslich in Alkohol, leichter in heifsem Chloroform, Benzol, Eis-Aceton. Unlöslich in Wasser, kohlensauren Alkalien und in kalter Kali- und ıge. Bleibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf 200° un-. Beim Versetzen der Lösung von Pulvinsäureanhydrid in Aceton mit Kalilauge pulvinsaure Salze, mit Ammoniak erhält man aber Pulvinaminsäure. Mit lkoholaten verbindet sich das Anhydrid zu Pulvinestersäuresalzen.

Pulvinaminsäure $C_{18}H_{13}NO_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Pulvinsäureanhydrid mit einem Gemisch von Ammoniak und Aceton (SPIEGEL). — Gelbe, monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Wird von salpetriger Säure nicht verändert.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_5$.

1. **Phtaleïnsäure** $(C_6H_4.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande, nur das Anhydrid $C_{20}H_{14}O_4$ dieser Säure — Phenolphtaleïn $(C_6H_4.OH)_2.C\langle{C_6H_4.CO \atop O}$ ist bekannt (BAEYER, *A.* 202, 68).

Phenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit wasserentziehenden Mitteln. $2C_6H_6O + C_8H_4O_3 = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$. Durch Behandeln von α-Diamidodiphenylphtalid (S. 1510) mit salpetriger Säure (BAEYER). — *Darstellung.* Zu einer heifs bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g conc. dest. Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol hinzu und erhitzt 10—12 Stunden lang auf 115—120°. Die heifse Schmelze wird in kochendes Wasser gegossen und so lange mit Wasser ausgekocht als noch Phenolgeruch bemerkbar ist. (In den Waschwässern ist alle unverbundene Phtalsäure enthalten). Der in Wasser unlösliche Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, die Lösung mit Essigsäure gefällt und nach dem Zusatz einiger Tropfen Salzsäure 24 Stunden stehen gelassen. Das gefällte Phenolphtaleïn (1 Thl.) wird mit (6 Thln.) absolutem Alkohol und (1/4 Thl.) Thierkohle $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht, die Thierkohle mit (2 Thln.) siedendem Alkohol ausgewaschen, die alkoholischen Lösungen auf $\frac{2}{3}$ abdestillirt und durch Zusatz von wenig Wasser erst harzige Beimengungen und dann Phenolphtaleïn fällt. Ausbeute: 75% vom Phtalsäureanhydrid. — Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in harzigen Tropfen gefällt, die nach einiger Zeit in ein körniges Krystallpulver übergehen. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung, auf Wasserzusatz, milchig aus, wird aber beim Erwärmen sofort krystallinisch. Wird aus Holzgeist oder Essigsäure in kleinen Krystallen erhalten. Gröfsere, trikline Spiefse, bilden sich beim Erhitzen mit Wasser oder verd. Salzsäure auf 150—200°. Das amorphe Phtaleïn schmilzt unter Wasser bei 100° zu einem Harz; das krystallinische Phtaleïn schmilzt erst bei 250—253°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Das amorphe Phtaleïn löst sich leicht in Aether, das krystallisirte schwer. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° entsteht eine Sulfonsäure, während bei 200° Oxyanthrachinon gebildet wird. Geht beim Behandeln mit Natronlauge und Zinkstaub in Phenolphtalin $C_{20}H_{16}O_4$ über. Verbindet sich mit Ammoniak bei 170° zu Diimidophtaleïn $C_{20}H_{16}N_2O_2$. — Die Lösung des Phtaleïns in freiem oder kohlensauren Alkalien ist in dicker Schicht roth, in dünnen violett. Durch überschüssige Kali- oder Natronlauge wird die Lösung entfärbt, offenbar durch Bildung von Salzen der Säure $C_{20}H_{16}O_5$. Starke Säuren zersetzen die alkalische Lösung sofort, unter Entfärbung (Phtaleïn als Indicator beim Titriren). Die Lösung des Phtaleïns in NH_3 verliert beim Kochen alles Ammoniak. Aus einer alkalischen Lösung wird durch Alaun oder $CuSO_4$ freies Phtaleïn gefällt; mit Bleizucker entsteht ein röthlicher Niederschlag, der durch Aether entfärbt wird. Nur das Silbersalz ist ein beständiger violetter Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$. Im Phenolphtaleïn sind die beiden Hydroxylgruppen wahrscheinlich in der p-Stellung.

Phenolphtaleïndiacetat $C_{24}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phtaleïn mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150—160° (BAEYER). — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 143°. Wird durch Lösen in conc. Schwefelsäure sofort in Phenolphtaleïn und Essigsäure gespalten.

Chlorid $C_{20}H_{12}O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phtaleïn mit (1,8 Thl.) PCl_5 auf 120—125° (BAEYER). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 155—156°. Sublimirt unzersetzt. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl, wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich nicht in wässriger Kalilauge, beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt aber Lösung ein, wahrscheinlich durch Bildung der Säure $C_{20}H_{14}Cl_2O_3$. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren wieder das Chlorid $C_{20}H_{12}O_2.Cl_2$. Beim Schmelzen des Chlorids mit Kali werden Phenol und Benzoësäure gebildet.

Tetrabromphenolphtaleïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4 = {(C_6H_2Br_2.OH)_2.C - C_6H_4 \atop O - CO}$. *Darstellung.* Man mischt 10 Thle. Brom mit 10 Thln. Eisessig und trägt das Gemisch in eine siedende Lösung von 5 Thln. Phtaleïn in 20 Thln. Alkohol ein (BAEYER). — Dicke Nadeln (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 220—230°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe, die durch überschüssiges

[Ka]li sofort verschwindet (Bildung der Säure $C_{20}H_{12}Br_4O_5$). Giebt beim Erwärmen mit [Vit]riolöl Dibromoxyanthrachinon. Nach BAEYER (*A.* 202, 168) besitzt die Gruppe [C]O.$C_6H_2Br_2(OH)$ die Constitution C : Br : Br : OH = 1 : 3 : 4 : 5.

Tetrabromphtaleïndiacetat $C_{24}H_{14}Br_4O_6 = C_{20}H_8(C_2H_3O)_2Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch [Koc]hen von Tetrabromphtaleïn mit Essigsäureanhydrid (B.). — Kugelige Aggregate (aus Alkohol). [W]ird durch Kali und Vitriolöl leicht verseift. Schmelzp.: 134°.

Bromrosochinon $C_{12}H_4Br_4O_2 = \begin{matrix}C_6H_2Br_2.O\\ \vert \\ C_6H_2Br_2.O\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation [vo]n Tetrabromphenolphtaleïn (BAEYER). — *Darstellung.* Eine Lösung von 5 g amorphem Tetra[bro]mphenolphtaleïn in 250 g Vitriolöl wird mit der Lösung von 5 g KNO_3 in 50 g Vitriolöl [au]f einmal versetzt und unter Abkühlung geschüttelt. Nach 5—15 Min. gießt man die Masse [in] Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser, dann mit Alkohol aus und kocht ihn mit [ein]em Gemisch von Alkohol und $CHCl_3$. — Stahlblaue Krystalle, die im durchfallenden [Li]chte roth erscheinen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Alkalien. Löst sich in [Vi]triolöl mit intensiv violetter Farbe. Wandelt sich beim Kochen mit conc. alkoholischem [K]ali oder mit $KHSO_3$ um in

Bromhydrorosochinon $C_{12}H_6Br_4O_2 = \begin{matrix}C_6H_2Br_2.OH\\ \vert \\ C_6H_2Br_2.OH\end{matrix}$ (?). Blättchen; sublimirt fast un[zer]setzt in farblosen, mikroskopischen Nadeln. Schmelzp.: 264°. Löslich in Alkohol und [Ae]ther; löst sich nicht in warmem Vitriolöl. Geht durch Oxydation wieder in Brom[ros]ochinon über.

Diimidophenolphtaleïn $C_{20}H_{16}N_2O_2 = (C_6H_4.OH)_2.C\langle{}^{C_6H_4.C:NH}_{NH}$ (?). *Darstellung.* [Ma]n erhitzt 1 Thl. Phenolphtaleïn mit 10 Thln. wässrigem Ammoniak 3 Stunden lang auf 160 [bis] 170° (BAEYER, *A.* 202, 112). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 265—266°. Etwas [lös]lich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol, [C]HCl_3 und Ligroïn. Leicht löslich in Alkalien, aber sehr schwer in verdünnten Mineral[sä]uren. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° entsteht ein Acetylderivat. Zer[fä]llt beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure in NH_3 und Phenolphtaleïn (?).

Tetrabromdiimidophtaleïn $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Aus Tetrabromphenolphtaleïn [un]d wässrigem Ammoniak bei 160—180° (BAEYER). — Farblose, kurze Nadeln (aus Alkohol). [Sch]milzt über 280°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer [in] Aether (der frisch gefällte Körper löst sich leicht in Aether). Fast unlöslich in Benzol. [Lö]slich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Wird von alkoholischem Kali in [de]r Hitze zersetzt. Sehr beständig gegen Säuren. Löst sich in Vitriolöl farblos auf.

Tetracetyltetrabromdiimidophtaleïn $C_{28}H_{20}Br_4N_2O_6 = C_{20}H_8Br_4(C_2H_3O)_4N_2O_2$. [D]arstellung. Durch Kochen der Tetrabromverbindung mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Nadeln. [Sch]melzp.: 241°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Aceton, Aether, Eisessig, schwerer [in] Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Aetzkali erst beim Schmelzen an[ge]griffen. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe.

Dibromdinitrodiimidophtaleïn $C_{20}H_{12}Br_2N_4O_6 = C_{20}H_{12}Br_2(NO_2)_2N_2O_2$. *Bildung.* [Be]im Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Tetrabromdiimido[ph]taleïn (B.). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich. Giebt ein rothes Kalisalz und ein Acetyl[de]rivat.

2. **Säure** $[C_6H_3(OH)_2]C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure [en]tsteht beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Resorcin, neben dem Anhydride $C_{40}H_{26}O_7$ und einem fluorescirenden Körper (PECHMANN, *B.* 14, 1860). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + C_6H_4(OH)_2 = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Stunde lang 1 Thl. [Re]sorcin mit 2 Thln. Benzoylbenzoësäure auf 200°, kocht die Schmelze mit Wasser aus und be[ha]ndelt das Ungelöste mit wenig heißem Alkohol und soviel verdünntem Ammoniak, dass die [Lö]sung eben braun wird. Man erwärmt, unter zeitweiligem Wasserzusatz, bis der Ammoniakge[ru]ch verschwunden, und die Lösung farblos geworden ist. Der erhaltene Niederschlag wird mit [Ac]eton behandelt, wobei das Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$ ungelöst bleibt. Man verdunstet die Acetonlösung und [k]rystallisirt den Rückstand aus $CHCl_3$ um. Die Behandlung mit $CHCl_3$ und Aceton wird wie[de]rholt. Der fluorescirende Körper bleibt in der Chloroformmutterlauge. Er bildet ein [a]morphes, chokoladebraunes Pulver, das sich in Alkalien mit rother Farbe und starker, grüner [F]luorescenz löst. Derselbe Körper entsteht auch beim Kochen von Resorcin mit Eisessig und H_2SO_4 (?).

Anhydrid (Benzolresorcinphtaleïn) $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_3(OH)_2.C(C_6H_5)\langle{}^{C_6H_4.CO}_{O\text{———}\vert}$. [K]rystallisirt aus Chloroform mit 1 Mol. Chloroform ($C_{20}H_{14}O_4.CHCl_3$) in röthlichen, [gl]asglänzenden Prismen, die sich schwer in $CHCl_3$ lösen. Sie schmelzen bei 113—114° [u]nd verlieren dabei das Chloroform, ebenso beim Kochen mit Wasser. Das freie An-

hydrid schmilzt bei 175—176°; es löst sich leicht in Alkohol u. s. w., etwas in Wasser, nicht in Ligroïn. Bei längerem Erhitzen auf 200° liefert es einen in Alkalien mit grüner Fluorescenz löslichen Körper. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Anthrachinon. In der alkoholischen oder eisessigsauren Lösung des Anhydrids bewirkt concentrirte Salzsäure eine grüne und blaue Färbung (Bildung von salzsaurem Salz); Wasser fällt aus dieser Lösung unverändertes Anhydrid. Löslich in Alkalien mit rothbrauner Farbe ohne Fluorescenz; die ammoniakalische Lösung bleibt beim Kochen unverändert; mäfsig conc. Kalilauge bewirkt aber, beim Kochen, Spaltung in Resorcin und Benzoylbenzoësäure. Von Ammoniak und Zinkstaub wird das Anhydrid zu Dioxytriphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_4$ reducirt. Mit Brom entsteht zunächst ein Dibromderivat; durch mehr Brom tritt Spaltung in Benzoylbenzoësäure und Tribromresorcin ein.

Diacetat $C_{24}H_8O_6 = (C_2H_3O_2)_2C_6H_3.C(C_6H_5)\langle{}^{C_6H_4.CO}_{O—\ —}$. *Darstellung.* Durch Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid (PECHMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°.

Dibromderivat $C_{20}H_{12}Br_2O_4 = C_6HBr_2(OH)_2.C(C_6H_5)\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Anhydrids mit (2 Mol.) Brom (P.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 219°.

Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$. *Bildung.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung des Anhydrids $C_{20}H_{14}O_4$ mit H_2SO_4 oder auch beim Kochen eines Gemenges von o-Benzoylbenzoësäure, Resorcin, Eisessig und H_2SO_4 (PECHMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 285°. Unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heifsem Nitrobenzol. Langsam löslich in Alkalien mit der Farbe des Broms, dabei in Benzolresorcinphtaleïn übergehend. Verhält sich wie dieses gegen H_2SO_4 und Brom.

Diacetat $C_{44}H_{30}O_9 = C_{40}H_{24}(C_2H_3O)_2O_7$. *Darstellung.* Aus dem Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$ und Essigsäureanhydrid (P.). — Farblose Schuppen. Schmelzp.: 245°.

3. **Säure** $C_6H_2(OH)_3.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolpyrogallolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_5$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_6$) mit Zinkstaub und Ammoniak (PECHMANN, *B.* 14, 1865). — Wird in alkalischer Lösung sehr leicht verändert.

3. o-Kresolphtaleïnsäure $C_{22}H_{20}O_5 = (CH_3.C_6H_3.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt, weil sie, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Anhydrid zerfällt.

Anhydrid (o-Kresolphtaleïn) $C_{22}H_{18}O_4 = (CH_3.C_6H_3.OH)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang 2 Thle. o-Kresol mit 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. $SnCl_4$ auf 120—125°, verjagt aus der Masse das unveränderte o-Kresol, durch Wasserdampf, löst hierauf in ziemlich conc. Natronlauge und fällt mit HCl. Der Niederschlag wird in verd. Natronlauge gelöst, die Lösung in verd. Salzsäure gegossen, das gefällte Phtaleïn in Alkohol gelöst und die mit Thierkohle behandelte Lösung in sehr viel Wasser getropft. Der Niederschlag wird endlich wiederholt aus schwachem Alkohol umkrystallisirt (FRAUDE, *A.* 202, 154). — Schwach fleischroth gefärbte Krystallkrusten. Schmelzp.: 213—214°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol; etwas löslich in heifsem Wasser. Löst sich in ätzenden Alkalien mit violetter Farbe, die durch viel Alkali verschwindet (Bildung von o-Kresolphtaleïnsäure $C_{22}H_{20}O_5$). Die verdünnte alkalische Lösung zeigt ein breites Absorptionsband, im Roth beginnend bis Violett; die Lösung in Vitriolöl zeigt ein eben solches besonders im Grün. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 160° entsteht ein Anthrachinonderivat; beim Erhitzen mit conc. wässrigem Ammoniak auf 160° ein stickstoffhaltiger Körper. Brom erzeugt zunächst ein Substitutionsprodukt und dann die Säure $C_{15}H_{11}BrO_4$.

Diacetat $C_{26}H_{22}O_6 = C_{22}H_{16}(C_2H_3O)_2O_4$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Scheidet sich aus der Acetonlösung als Syrup ab, der nach langem Stehen unter Wasser zur körnigen Masse erstarrt. Schmelzp.: 73—75° (FRAUDE).

Dibenzoat $C_{36}H_{26}O_6 = C_{22}H_{16}(C_7H_5O)_2O_4$. Scheidet sich aus der Benzollösung in benzolhaltigen, prismatischen Krystallen ab, die bei 120° alles Benzol verlieren. Schmelzp.: 195—196° (FRAUDE).

Dibrom-o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{16}Br_2O_4 = \underset{5\quad 1\quad\ 3\quad 4}{(CH_3.C_6H_2Br.OH)_2}.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man tröpfelt 1 Thl. Brom in die Lösung von 1 Thl. Phtaleïn in 10 Thln. Alkohol, fällt nach einigen Tagen mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (FRAUDE). — Schmelzp.: 255°. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe, welche durch überschüssiges Alkali verschwindet. Liefert beim Erhitzen mit viel Vitriolöl auf 150° Brommethyloxyanthrachinon $C_{15}H_9BrO_4$.

nitro-o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{16}(NO_2)_2O_4$. *Darstellung.* Man giebt tropfenweise conc. säure in eine Lösung von o-Kresolphtaleïn in 80—100 Thln. Vitriolöl (FRAUDE). — gelbe Krystalle. Schmelzp.: 240°. Löslich in Natron mit rothbrauner Farbe.

etinsäure $C_{44}H_{64}O_5$. *Vorkommen.* Im Harze von Pinus Abies und überhaupt bietineen" (MALY, *A.* 129, 102). Bei der Destillation von Terpentin, für sich oder asser, geht Terpentinöl über, während Colophonium zurück bleibt. Dies besteht ich aus Abietinsäureanhydrid (MALY, *J.* 1861, 389). — *Darstellung.* Man lässt nium 2 Tage lang mit Alkohol (von 90%) in Berührung, krystallisirt das Ungelöste aus t wenig heifsem Eisessig um, löst die Krystalle hierauf in heifsem Alkohol und setzt lkohol zu (EMMERLING, *B.* 12, 1441). — Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkohoösung von Colophonium scheidet sich Abietinsäure aus (FLÜCKIGER, *J.* 1867, 727). — ch Destillation von Fichtenharz gewonnene Harzöl enthält viel Abietinsäure, welche man le durch Natronlauge entziehen kann. Durch NaCl wird aus der Lauge abietinsaures gefällt, dasselbe bei 70—80° getrocknet, mit Aether gewaschen, aus Alkohol umkrystald dann mit HCl zerlegt (KELBE, *B.* 13, 888). — Blättchen oder trikline Krystalle sessig). Schmelzp.: 139° (E.); 165° (MALY, *A.* 129, 96; KELBE). Löslich in Alkother, Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2. Abietinsäure scheint sich beim Schmelzen zu rn. Beim Glühen mit Zinkstaub liefert sie Toluol, m-Aethyltoluol, Naphtalin, naphtalin und Methylanthracen (CIAMICIAN, *B.* 11, 269). Bei der Destillation mit vird ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen erhalten (Siedep.: 70—250°), in welchen en nachgewiesen wurde (E). Wird beim Schmelzen mit Kali kaum angegriffen; oxydirt zu CO_2, Ameisensäure und Essigsäure; Chromsäure liefert, neben etwas Trimele, wesentlich Essigsäure (E.). Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert im Erhitzen damit auf 160° entsteht aber ein öliges Acetylderivat (E.). Natriumm erzeugt Hydrabietinsäure $C_{44}H_{68}O_5$.

eibasische Säure. Die Salze sind meist amorph. Sie sind unlöslich in Aether; elben aber Harzöl oder Petroleum beigemengt, so lösen sie sich in Aether (LIVACHE;

lze: MALY, *A.* 129, 96. — Die Lösung der Abietinsäure in überschüssigem conc. Amgesteht, beim Erkalten, zur Gallerte. — $Na_2.C_{44}H_{62}O_5$. Sehr kleine Nadeln (aus AlkoELBE). — $Mg.C_{44}H_{62}O_5$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und $MgCl_2$. — Flockiger hlag, leicht löslich in Alkohol; — $Mg(C_{44}H_{63}O_5)_2$. Durch Sättigen einer alkoholischen der Säure mit $MgCO_3$ und Fällen der Lösung mit Wasser. — $Ca.C_{44}H_{62}O_5$. Pulver. Löst h MALY leicht in Alkohol, nach KELBE sehr schwer. — $Ba.C_{44}H_{62}O_5$. Flockiger Nieder- — $Zn.C_{44}H_{62}O_5$. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether (?) — $Cu.C_{44}H_{62}O_5$. Blaugrüner Niederschlag, leicht löslich in CS_2 und Aether. — Ag_2. 5. Pulver, leicht löslich in Aether (MALY, *J.* 1861, 390).

thylester $C_{48}H_{72}O_5 + \frac{1}{2}H_2O = (C_2H_5)_2.C_{44}H_{62}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Aus bersalz und Jodäthyl (MALY, *Z.* 1866, 33). — Zähe Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht in Aether.

ycerinester $C_{53}H_{76}O_8$. *Bildung.* Bei längerem Stehen einer mit Glycerin veralkoholischen Abietinsäurelösung (MALY). $C_{44}H_{64}O_5 + 3C_3H_8O_3 = C_{53}H_{76}O_8 +$ — Krystallinisch. Schmelzp.: 125°. Löslich in Alkohol und Aether.

nhydrid $C_{44}H_{62}O_4$. Das aus Fichten- und Lärchenbäumen u. s. w. freiwillig ausle Harz ist, nach dem Trocknen bei 100°, reines Abietinsäureanhydrid (MALY, *A.* 2). — Gelbes, sprödes Harz. Ist bei 100° dickflüssig. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$.

trachlorabietinsäure $C_{44}H_{60}Cl_4O_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Abietinit trockenem Chlor (MALY, *J.* 1861, 391). — Schmelzp.: 124°.

bromabietinsäure $C_{44}H_{62}Br_2O_5$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine der Säure in CS_2 (EMMERLING, *B.* 12, 1443). — Rothes Pulver. Schmelzp.: 134°. in CS_2 und in Alkohol.

ietinsäure und PCl_5. Phosphorchlorid erzeugt kein Säurechlorid, sondern wirkt sserentziehend. Es entsteht ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das von 295° r 350° siedet (MALY, *Z.* 1866, 34). Das Produkt ähnelt dem hochsiedenden HarzBE, *B.* 13, 888). Der Hauptbestandtheil des Gemenges ist α-Abieten $C_{44}H_{64}$(?), 295—303°. Stark fluorescirende Flüssigkeit. Schwer löslich in kaltem Alkohol, cht in Aether. Schwerer als Wasser. Liefert mit Brom die öligen Verbindungen Br_2 und $C_{44}H_{57}Br_3$. — Die höher siedenden Antheile des Einwirkungsproduktes von f Abietinsäure enthalten β-Abieten $C_{44}H_{64}$ und $C_{44}H_{56}$, $C_{44}H_{54}$, $C_{44}H_{52}$, $C_{44}H_{50}$(?).

ietinsäure und Mineralsäuren (MALY, *J.* 1861, 390). Fällt man eine Lön Abietinsäure in heifsem Alkohol mit verd. Schwefelsäure (statt mit Wasser), so nan eine Säure $C_{40}H_{60}O_4$ (vgl. SIEWERT, *J.* 1859, 508).

Sättigt man die Lösung der Abietinsäure in starkem Alkohol mit Salzsäuregas, so scheidet sich **Sylvinsäure** $C_{20}H_{30}O_2$ ab, während die amorphe **Sylvinolsäure** $C_{24}H_{36}O_4$ gelöst bleibt. Giebt man letzterer Säure die Formel $C_{24}H_{36}O_4$, so könnte die Zersetzung ausgedrückt werden durch: $C_{44}H_{64}O_5 + H_2O = C_{20}H_{30}O_2 + C_{24}H_{36}O_4$. (Vgl. dagegen die Darstellung der Abietinsäure aus Colophonium mit Alkohol und HCl).

Die **Sylvinolsäure** ist ein amorphes Pulver, das bei 130° unter Zersetzung schmilzt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.C_{24}H_{34}O_4$ (?). Flockiger Niederschlag. — $Ag_2.C_{24}H_{34}O_4$ (?). Pulver, schwer löslich in Alkohol.

CXLII. Säuren $C_nH_{2n-26}O_5$.

Säuren $C_{20}H_{14}O_5 = O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. 1. **Fluorescin.** *Bildung.* Beim Erwärmen von Fluoresceïn $O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ mit Natronlauge und Zinkstaub (BAEYER, *A.* 183, 26). — Farbloser Firniss, löslich in Aether. Geht durch Oxydationsmittel sehr leicht in Fluoresceïn über.

2. **Hydrochinonphtalin.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrochinonphtaleïn $O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ mit Natronlauge und Zinkstaub (EKSTRAND, *B.* 13, 716). — Krystallisirt aus Benzol in großen Tafeln von der Formel $C_{20}H_{14}O_5.C_6H_6$. Bei 100—110° verlieren die Krystalle das Benzol. Wird von Oxydationsmitteln sehr leicht in Hydrochinonphtaleïn übergeführt. Schmelzp.: 202—203°.

Diacetat $C_{24}H_{18}O_7 = C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Hydrochinonphtalin mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND). — Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 190 bis 191°.

Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

CXLIII. Säure $C_nH_{2n-8}O_6$ (s. S. 650).

Oxykomensäure $C_6H_4O_6 + 3H_2O = (OH)_2.C_5HO_2.CO_2H + 3HO$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromkomensäure mit Baryt oder besser mit verdünnter Salzsäure (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 286; vrgl. OST, *J. pr.* [2] 23, 440). — *Darstellung.* Man suspendirt fein pulverisirte Komensäure in Wasser, trägt unter Kühlung allmählich (1 Mol) Brom ein, kocht die Lösung 1 Stunde lang und verdampft zur Trockne. — Krystallisirt (aus Wasser) mit $3H_2O$ in feinen, langen Nadeln oder mit $1H_2O$ in kleinen Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Giebt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, mit mehr eine rothe Färbung. Giebt beim Behandeln mit (2 Mol.) Brom und Wasser eine Verbindung $C_5H_5BrO_5 + H_2O (= C_4H_2BrO_3.CO_2H + H_2O$?), die in kleinen rhomboïdischen Tafeln krystallisirt und sich bei 120° zersetzt; die sich sehr leicht in Wasser löst und mit Eisenchlorid eine intensive kirschrothe Färbung liefert. Oxykomensäure verbindet sich mit Ammoniak bei 150° zu Oxykomenaminsäure. — Die basischen Salze der Oxykomensäure sind gelb.

Salze: REIBSTEIN. — $NH_4.C_6H_3O_6$. Kleine Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak. — $K_3.C_6HO_6$ (über Schwefelsäure getrocknet). Wird aus alkoholischen Lösungen der Säure und Kali als gelber Niederschlag erhalten, der sich leicht in kaltem Wasser löst, in Alkohol aber unlöslich ist. — $Ba(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$. Scheidet sich beim Stehen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ in kurzen, dicken Prismen ab, die in Wasser ganz unlöslich sind. — $Ba_3(C_6HO_6)_2$. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Säure mit $BaCl_2$ als gelber, amorpher Niederschlag erhalten.

Aethylester $C_8H_8O_6 = C_2H_5.C_6H_3O_6$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit absolutem Alkohol und Salzsäure (REIBSTEIN). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Diacetyloxykomensäureäthylester $C_{12}H_{12}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_5HO_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Oxykomensäureester und Essigsäureanhydrid bei 150° (REIBSTEIN). — Kleine Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 75°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Oxykomenaminsäure $C_6H_5NO_5 + H_2O = C_5H_2NO(OH)_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim

ıen von Oxykomensäure mit Ammoniak auf 150° (REIBSTEIN). — Kleine Nadeln Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether. mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. In der wässrigen Lösung erzeugen NH_3 ıaCl, eine kornblumenblaue Fällung. In der alkoholischen Lösung der Säure bewirkt ›lisches Kali eine blaue Fällung, die sich in Wasser unter Entfärbung löst. Oxyıaminsäure löst sich leicht in Mineralsäuren, ohne sich mit ihnen zu verbinden.

CXLIV. Säuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

ɜlidonsäure $C_7H_4O_6 + 1^1/_2H_2O = \frac{HC:C.CO_2H}{CO_2H.C:C.CO_2H} + 1^1/_2H_2O$ (?). *Vorkommen.* t sich in kleiner Menge, neben viel Aepfelsäure und einer anderen Säure, in allen n von Chelidonium majus (PROBST, *A.* 29, 116), namentlich zur Zeit der Blüthe H, *A.* 57, 274). — *Darstellung.* Der aus dem Kraute ausgepresste Saft wird durch ɜn coagulirt, filtrirt, das Filtrat mit HNO_3 angesäuert und durch Bleinitrat gefällt. (Aepfelwird aus der sauren Lösung nicht gefällt); bei zu viel freier Salpetersäure wird die onsäure unvollständig gefällt. Man zerlegt den Bleiniederschlag durch H_2S, bindet die äure an Kalk, führt das umkrystallisirte Calciumsalz in das Ammoniaksalz über und zerlegt es durch HCl (L.). — Ziemlich lange, seideglänzende Nadeln; krystallisirt aus den Lösungen in feinen, kleinen Nadeln mit $1H_2O$. Schmilzt unter Zersetzung bei 1 Thl. (wasserfreie) Säure löst sich in 166 Thln. Wasser von 8°; in 26 Thln. den Wassers; in 709 Thln. Alkohol (von 75%) bei 22° (P.) Entwickelt beim Er- (über 40°) CO_2 und hinterlässt eine nicht flüchtige Säure $(C_6H_4O_2)x$, die in Nadeln llisirt, bei 230° schmilzt und sich leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol $C_7H_4O_6 = 2CO_2 + C_5H_4O_2$ (WILDE, *A.* 127, 165). Beim Erwärmen von Chelidonmit Wasser und Brom entstehen Pentabromaceton, Bromoform und Oxalsäure (W.). eibasische Säure. Beim Neutralisiren der Säure mit Carbonaten entstehen die zweihen Salze. Die dreibasischen Salze erhält man nur bei Gegenwart freien Alkalis (oder CaO); sie sind gelb, zum Unterschiede von den farblosen ein- und zweibasischen ı. — Vielleicht steht die Chelidonsäure in einem genetischen Zusammenhange mit ːeibasischen Mekonsäure $C_7H_4O_7$.

alze: LERCH. — $(NH_4)_2.C_7H_2O_6 + 2H_2O$. Glänzende, prismatische Nadeln. — $Na_2.C_7H_2O_6$ H_2O. Feine Nadeln. — $Na.C_7H_3O_6 + 2H_2O$ (bei 100°). Feine Nadeln. — $Na.C_7H_3O_6.C_7H_4O_6$ H_2O. — $Ca_3(C_7HO_6)_2 + 6H_2O$ (bei 100°). Amorphes, gelbes Pulver; schwer löslich in Wasser, ch in Alkohol. — $Ca.C_7H_2O_6 + 3H_2O$. Findet sich im Kraute von Chelidonium majus. — nde Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca(C_7H_3O_6)_2 + 2C_7H_4O_6$,O. — $Ba_3(C_7HO_6)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen des mit NH_3 versetzten zweiıen Calciumsalzes mit $BaCl_2$. — Citronengelbes Pulver, schwer löslich in Wasser, unlöslich in ɔl; zieht keine Kohlensäure an; — $Ba.C_7H_2O_6 + H_2O$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in r; — $Ba(C_7H_3O_6)_2.2C_7H_4O_6 + 5H_2O$. — $Pb.C_7H_2O_6.2PbO$. — $Pb_3(C_7HO_6)_2 + 3H_2O$. Wird ɜm zweibasischen Calciumsalz mit Bleiessig, in der Kälte, als gelblichweifser, flockiger Niedererhalten. Beim Fällen in der Siedehitze ist der Niederschlag gelb, amorph und wasserfrei; — $H_2O_6 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen des zweibasischen Calciumsalzes mit Blei- — Glänzende Schuppen oder Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in stark unter Salpetersäure, leicht in Bleisalzen. — $\overset{III}{Fe}.C_7HO_6$. Schmutziggelber Niederschlag; ich in Wasser, löslich in Eisenchlorid. — $Ag_3.C_7HO_6$. Durch Fällen von $Ca.C_7H_2O_6$ mit und $AgNO_3$. — Citronengelber Niederschlag; färbt sich schon in der Kälte. — $Ag_2.C_7H_2O_6$. Nadeln. Löslich in Wasser, nicht in Alkohol. — $Ag_4.Ca(C_7HO_6)_2 + H_2O$. Durch Verɜn der concentrirten Lösungen von $AgNO_3$, $Ca.C_7H_2O_6$ und NH_3. — Hellgelber beger Niederschlag. — $Ag.C_7H_3O_6 + H_2O$. Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure) (WILDE).

ıuren $C_8H_6O_6$.

Resorcindicarbonsäure $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2(CO_2H:OH:OH:CO_2H = 1:2:4:5)$ (?). *ung.* Beim Schmelzen des correspondirenden Aldehyds $C_8H_6O_4$ mit Kali (TIEMANN, r, *B.* 10, 2212). — Feine Nadeln. Schmilzt bei 192°, dabei in CO_2 und Resorcin lend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Norhemipinsäure $(OH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. Aus dem Narkotin entstehen durch Oxyn Mekonin, Opiansäure und Hemipinsäure, drei Körper, welche im Veriss von Alkohol, Aldehyd und Säure zu einander stehen.

mellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ mit Vitriolöl (BAEYER, *A. Spl.* 7, 40 u. 48). Beim starken hitzen von Mellithsäure mit Glycerin. $C_{12}H_6O_{12} = C_9H_6O_6 + 3CO_2$ (BAEYER, *A.* 166, Entsteht in kleiner Mengen beim Schmelzen von m-brombenzoësulfonsaurem Nat mit Natriumformiat (BÖTTINGER, *B.* 7, 1781). — Ziemlich dicke Prismen (aus Wa Schmilzt oberhalb 300°, sublimirt aber vorher unzersetzt. Ziemlich löslich in k Wasser oder Aether, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt Glühen mit Kalk in CO_2 und Benzol.

Salze: FITTIG, FURTENBACH. — $Na_3.C_9H_3O_6$. Fast unlöslich in Alkohol. — $Na.C_9$ Glänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.C_9H_5O_6$. Nadeln, schwer lösl kaltem Wasser. — $Ca_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$. Warzen. — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$ (bei 150°: zende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, äußerst schwer löslich in kochendem (Unterschied und Trennung der Trimesinsäure von Mesitylensäure u. s. w.) (FITTIG, *A.* 154). — $Ba(C_9H_5O_6)_2 + 4H_2O$. Haarfeine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Zn_3(C_9H_3O_6)_2$ $+ 2H_2O$. Glänzende Prismen, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Cu_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$ Schwefelsäure getrocknet). Hellblauer Niederschlag. — $Ag_3.C_9H_3O_6$. Voluminöser Nieder

Aethylester $C_{15}H_{18}O_6 = (C_2H_5)_3.C_9H_3O_6$. *Darstellung.* Aus der Säure mit A und HCl (FITTIG, FURTENBACH). — Zolllange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 1 133° (OST, *J. pr.* [2] 15, 314).

Chlortrimesinsäure $C_9H_5ClO_6 + H_2O = C_6H_2Cl(CO_2H)_3 + H_2O$. *Bildung.* Chlorid dieser Säure entsteht, wenn Oxytrimesinsäure mit (4 Mol.) PCl_5 erwärm dann destillirt wird (OST, *J. pr.* [2] 15, 308). — Nadeln oder schiefwinkelige Tä (aus Wasser). Schmelzp.: 278°. Sublimirt größtentheils unzersetzt. Wenig lösl kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in Giebt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Fällung. Geht beim Behandeln mit N amalgam in Trimesinsäure über. — $Ba_3(C_9H_2ClO_6)_2 + 7H_2O$. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in heißem (charakteristisch).

Sulfamintrimesinsäure $C_9H_7NSO_8 = (SO_2.NH_2).C_6H_2(CO_2H)_3$. *Bildung.* E neben Sulfaminuvitinsäure, bei der Oxydation von o- oder p-Sulfaminmesitylensä $KMnO_4$ (JACOBSEN, *A.* 206, 203). — *Darstellung.* Siehe Sulfaminuvitinsäure S. 1 $K.C_9H_6NSO_8 + 2H_2O$. Langfaserige, krystallinische Masse. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 210° in NH_3, H_2SO_4 und Trime Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$.

2. (a-)**Trimellithsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3(CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 4)$. *Bildun* der Oxydation von Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ mit alkalischer Chamäleo (KRINOS, *B.* 10, 1494). Entsteht, neben Isophtalsäure und Pyromellithsäurean beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure $C_{10}H_{10}O_8$ mit (5 Thln.) Vitriolöl (BAEY *Spl.* 7, 40). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure von Colophonium (SCH *A.* 172, 94) und von Alizarincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 88). - *stellung.* In einer geräumigen Retorte kocht macht man 100 g Colophonium mit 2 Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser), bis das starke Schäumen Dann wird abwechselnd Colophonium und rohe Salpetersäure eingetragen und gekocht, b Wasser nur noch eine Trübung in der Flüssigkeit erfolgt. Hierauf destillirt man di Säure ab, gießt den Rückstand in das 10 fache Volumen kalten Wassers, filtrirt nach 24 und verdampft das Filtrat zum Syrup. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystal man ab, trocknet sie auf Thonplatten und löst sie in heißem Wasser. Beim Erkalten sich Isophtalsäure aus, während Trimellithsäure gelöst bleibt. Ausbeute: 6% vom Colo (SCHREDER). — Warzige Krusten. Schmilzt unter Anhydridbildung bei 216° (B Sublimirt nicht, sondern destillirt in Oeltropfen. Ziemlich leicht löslich in Was Aether. Zerfällt beim Schmelzen mit Natron in CO_2, Benzol und etwas Diphenyl (SCHREDER, *B.* 12, 1257). — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + 4H_2O$. Scheidet sich beim Versetzen des niaksalzes mit $BaCl_2$ in Warzen ab. Schwer löslich in Wasser. Hält, exsiccatortrocke (B.) und verliert das letzte Molekül Krystallwasser erst oberhalb 160° (SCH.). — Ag_3 Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Der **Methylester** ist eine schmierige Masse (BAEYER, *A.* 166, 340).

Anhydrid $C_9H_4O_5$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Trimellithsäure (BAE 166, 340). — Krystallinisch. Schmelzp.: 157—158°. Schwer löslich in kaltem leicht in heißem.

3. (v-)**Hemimellithsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3(CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 3)$. *B* Entsteht, neben Phtalsäureanhydrid, beim Erhitzen von Hydromellophansäure C_{10} mit Schwefelsäure (BAEYER, *A. Spl.* 7, 31). — Nadeln. Fängt, unter Zersetzung, zu schmelzen an. Beim Erhitzen entweichen Phtalsäureanhydrid und Benzoësäur lich schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aber auch langsam wieder herau aus der conc. wässrigen Lösung durch HCl gefällt (Unterschied und Trennung de

[illegible]thsäure von Phtalsäure u. s. w.). — $Ba_3(C_9H_8O_6)_2 + 5H_2O$ (Exsiccatortrocken). Kurze, [illegible] Nadeln. Verliert bei 160° nur $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_9H_3O_6$. Flockiger [illegible]schlag. Löst sich beim Erbitzen und fällt beim Erkalten körnig-krystallinisch aus.

[illegible] **Aldehydo-(a-)Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_2(CHO)(CO_2H)_2(CO_2H:CO_2H:OH:CHO$ [illegible] $= 3:4:5)$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Aldehydosalicylsäure $C_8H_6O_4$, beim Kochen [illegible] (1 Thl.) a-Oxyisophtalsäure mit $1^1/_2$ Thl. KOH, 3 Thln. H_2O und $1^1/_2$ Thl. Chloro[illegible] (REIMER, *B.* 11, 793). Man trennt beide Säuren durch Lösen derselben in über[illegible]sigem Ammoniak und Zusatz von NH_4Cl und $MgSO_4$. Nach einigen Tagen scheidet [illegible] das Aldehydooxyisophtalsäuresalz aus. — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmilzt [illegible] 260° unter starker Gasentwickelung. Nicht sublimirbar. Wenig löslich in kaltem [illegible]sser, sehr leicht in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Kann der ätherischen [illegible]ng durch $NaHSO_3$ entzogen werden. Wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. [illegible] Schmelzen mit Kali entstehen a- und v-Oxyisophtalsäure. Chamäleonlösung oxydirt [illegible] Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$. Die neutralen Alkalisalze sind farblos, die basischen gelb [illegible]rbt; beide fluoresciren grün. Die neutralen Alkalisalze werden nicht durch $BaCl_2$, [illegible]Cl_2 oder $MgSO_4$ gefällt, wohl aber die basischen. — $Ag_2.C_9H_4O_6 + H_2O$ (über Schwefel[illegible]re getrocknet). Unlöslicher, gelatinöser Niederschlag. — Aus einer Lösung der freien Säure [illegible]rd durch $AgNO_3$ das krystallinische saure Salz gefällt, welches in heißem Wasser leicht [illegible]lich ist.

[illegible]5. **Aldehydo-(v-)Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_2(CHO)(CO_2H)_2(CO_2H:OH:CO_2H:COH$ [illegible]$1:2:3:5)$. *Bildung.* Durch Behandeln von v-Oxyisophtalsäure mit Chloroform und [illegible]lilauge (REIMER, *B.* 11, 795). — Lange, feine Nadeln. Schmilzt bei 237—238° unter [illegible]setzung. Nicht unzersetzt sublimirbar. Zeigt in den physikalischen Eigenschaften [illegible] große Uebereinstimmung mit v-Oxyisophtalsäure. Giebt dieselbe kirschrothe Färbung [illegible] Eisenchlorid wie diese Säure; die Lösungen haben die gleiche blaue Fluorescenz. [illegible] alkalischen Lösungen der Aldehydo-v-Oxyisophtalsäure sind farblos. Verhält sich [illegible]gen $NaHSO_3$, schmelzendes Kali und Chamäleonlösung wie Aldehydo-a-Oxyisophtal[illegible]ure. — Das neutrale Magnesium- und Calciumsalz sind leicht löslich in Wasser, das [illegible]aryumsalz sehr schwer.

[illegible] **Säuren** $C_{10}H_8O_6$.

1. **(s-)Isophtalessigsäure** $(CO_2H)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H(CO_2H:CO_2H:CH_2.CO_2H = 1:3:5)$. [illegible]*ldung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Oxydiren von s-Triäthylbenzol mit Chrom[illegible]uregemisch (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 34, 635). — Ziemlich große Nadeln. Sublimirt [illegible] dem Schmelzen. — $Ag_3.C_{10}H_5O_6$. Tafeln (aus heißem Wasser).

2. **Napthoxalsäure.** *Bildung.* Beim Erwärmen von Naphtenalkohol $C_{10}H_8(OH)_4$ [illegible]it sehr verdünnter Salpetersäure (NEUHOFF, *A.* 136, 347). — Prismen, ziemlich leicht [illegible]lich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig. Sublimirt unzersetzt in monoklinen [illegible]ulen. — Das Baryumsalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. — $Ag_2.C_{10}H_6O_6$. [illegible]morpher, hellgelber Niederschlag.

3. **Dioxynaphtalinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_7ClO_5$ [illegible]it Baryt (HERMANN, *A.* 151, 67). Zur Reinigung wird die Säure in das saure Baryum[illegible]lz übergeführt. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 126°. Ungemein löslich in Wasser, [illegible]lkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird von Sal[illegible]etersäure zu Phtalsäure oxydirt. — $K.C_{10}H_7O_6 + H_2O$. Nadeln. — $Ca(NH_4)_2.(C_{10}H_6O_6)_2$. [illegible]onokline Säulchen. — $Ba.C_{10}H_6O_6 + 3H_2O$. Kleine, rhombische Säulen. — $Ba(C_{10}H_7O_6)_2$. [illegible]onokline Prismen. Löslich in 80 Thln. Wasser von 28°. — $Ba(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2 + 2H_2O$. [illegible]onokline Prismen. — $4Pb(C_{10}H_6O_6) + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag; entsteht beim [illegible]ochen der Säure mit überschüssigem Bleiacetat. Sehr schwer löslich in Wasser. — Aus der [illegible]ung dieses Salzes in salpetersäurehaltigem Wasser krystallisirt das in Wasser schwer lösliche [illegible]aure Salz $Pb(C_{10}H_7O_6)_2 + 5H_2O$ (?) in monoklinen Säulen. — $3Cu.C_{10}H_6O_6 + C_{10}H_8O_6 + 2H_2O$; — $Cu(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2$. Blaue, rhombische Prismen.

Chlorid $C_{10}H_6O_4.Cl_2$ (?). *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (HERMANN). — Flüssig. Zerfällt mit Wasser in HCl und Dioxynaphtalinsäure. Giebt mit Aether den dick[illegible]ssigen Dioxynaphtalinsäurediäthylester.

[illegible] **Phenylcarboxylbernsteinsäure** $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Phenylchloressigester $C_6H_5.CHCl.CO_2.C_2H_5$ auf Natriummalonsäureester (SPIEGEL, *B.* 14, 873). — Die freie Säure ist in Wasser [illegible]cht löslich und schmilzt bei 191°, dabei in CO_2 und Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ [illegible]rfallend.

[illegible] **Hexakrolsäure** $C_{18}H_{24}O_6$ — s. S. 360.

5. Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{24}H$ Chromsäuregemisch (TAPPEINER, *A.* 194, 231). Durch Behandeln von Chole säure $C_{10}H_{16}O_4$ mit H_2SO_4. Aus cholecamphersaurem Blei und C_2H_5J, oder b handeln von Cholecamphersäure mit Alkohol und HCl entstehen Cholansäure, säureäthylester und Teträthylcholansäure (LATSCHINOW, *B.* 13, 1053). — *Dar* Man trägt 50 g Cholsäure in ein Gemisch von 300 g H_2SO_4, 800 g H_2O und 200 g K und erwärmt, sobald die Reaktion nachlässt. Den unlöslichen Niederschlag zieht man m lauge aus, fällt die Lösung mit HCl und behandelt die freien Säuren mit überschüssig Hierbei geht nur Cholansäure in Lösung. Aus dem Filtrat entfernt man den über Baryt durch CO_2, filtrirt und kocht das Filtrat, wodurch cholansaures Baryum nieder wird. — Feine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 250° unter Zersetzung Säure löst sich in 4000 Thln. kochendem Wasser und in 9174 Thln. bei 20°. absoluten Alkohols lösen bei 20° 2,55 g Säure. Die unreine Säure löst sich l reine schwer in Aether (T.). 1 Thl. Säure löst sich in 3726 Thln. kalten Ae 10693 Thln. Wasser bei 20° und in 4939 Thln. bei 100° (bei 5 Min. langem Durch längeres Kochen steigt die Löslichkeit in Wasser, wahrscheinlich infolge de von Cholecamphersäure (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1492). Rechtsstehend; $[\alpha] = +53$ nicht die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt. Chromsäuregemisch nur sehr langsam angegriffen. Salzsäure wirkt sehr wenig e Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$.

Salze: TAPPEINER. — $K_5(C_{40}H_{51}O_{12}) + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch 12stündig der alkoholischen Lösung der Säure mit K_2CO_3. — Feine Nadeln, leicht löslich in W Alkohol. — $Ba(C_{20}H_{27}O_6)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wass in heißem, unlöslich in Alkohol; — $Ba_5(C_{40}H_{51}O_{12})_2 + 10H_2O$. *Darstellung.* Dur der Säure in überschüssigem Aetzbaryt und Einleiten von CO_2, so lange noch BaC und Aufkochen der filtrirten Lösung. — Krystallinische Täfelchen, unlöslich in Alk löslich in k a l t e m Wasser. Aus dieser Lösung krystallisirt das Salz mit $7H_2O$ (T.), (L.) in dicken Krusten. Durch völlige Sättigung seiner Lösung mit CO_2 erhält ma $Ba(C_{20}H_{27}O_6)_2$. — $Pb_5(C_{40}H_{51}O_{12})_2$. Wird aus der alkoholischen Lösung der Säure acetat als amorphes Pulver gefällt. — $Ag_5.C_{40}H_{51}O_{12}$. Käsiger Niederschlag.

Aethylester $C_{22}H_{32}O_6 = C_2H_5.C_{20}H_{27}O_6$. *Bildung.* Aus der Säure mi und HCl. — Krystalle. Wird bei 50° weich, ist bei 120° ganz flüssig; di Substanz schmilzt bei 50—60°. Aeußerst leicht löslich in Alkohol und Ae SCHINOW).

Teträthylcholansäure $C_{48}H_{72}O_{12} = C_{40}H_{52}(C_2H_5)_4O_{12} = C_{10}H_{13}(C_2H_5)O_3$. *D* Das Einwirkungsprodukt von C_2H_5J auf cholecamphersaures Blei oder das Produkt, der Einwirkung von HCl und Alkohol auf Cholecamphersäure entsteht, wird in A nommen und die ätherische Lösung mit schwacher Sodalösung geschüttelt. Im Ae bleibt nur Cholansäureäthylester. Die Sodalösung fällt man mit Bleiacetat und e Niederschlage, durch kochenden Alkohol, das teträthylcholansaure Blei (LATSCHINOW) platte Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 130—131°. Wird beim K wässriger Kalilauge leicht verseift. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in A Aether. Die Salze sind meistens schwer löslich in Wasser. Die löslichen Sa durch NaCl gallertartig niedergeschlagen. — $NH_4.C_{48}H_{71}O_{12}$. Feine Nadeln. Sc in Wasser und noch schwerer in Ammoniumcarbonat (Reindarstellung der Säure). — $Ca.\bar{A}_2$, $Ba.\bar{A}_2$ und $Pb.\bar{A}_2$ werden durch Fällen erhalten; sie schmelzen unter 100° un gut in Alkohol.

CLÈVE (*Bl.* 35, 432) giebt der Cholansäure die Formel $C_{24}H_{30}O_7$ (bei 100°) Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat bereitete Bleisalz der Formel $Pb_2.C_{24}H_{30}O_7 + H_2O$. Der **Aethylester** ist $C_2H_5.C_{24}H_{35}O_7$. TAPPEINER beschriebene Salz $Ba(C_{20}H_{27}O_6)_2 + 2H_2O$ ist nach CLÈVE ein Ge freier Säure und $BaCO_3$ oder saurem Salze.

CXLVI. Säuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Limettsäure $C_{11}H_8O_6$. *Bildung.* Bei der Oxydation des Oeles von Cit oder von Rosmarinöl mit Chromsäuregemisch (VOHL, *J.* 1853, 516). — Kr Unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{11}H_6O_6$. Schwer löslicher I

2. Corticinsäure $C_{12}H_{10}O_6$. *Vorkommen.* Im Kork (SIEWERT, *J.* 1868 *Darstellung.* Man kocht Kork mit Alkohol (95%) aus und verdunstet den alkoho zug, wobei zuerst Phellylalkohol $C_{17}H_{28}O$ und dann Dekakrylsäure $C_{10}H_{18}O_2$ au

Filtrat verdunstet man zur Trockne und entzieht dem Rückstande, durch heifses Wasser, die ...einsäure. — Zimmtfarbenes, amorphes Pulver, sehr schwer löslich in siedendem ...sser. Löst sich in Alkalien mit tiefrother Farbe.

CXLVII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_6$.

Graphitsäure $C_{11}H_4O_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Ceylon-Graphit mit ...iumchlorat und Salpetersäure (BRODIE, *A.* 114, 6). — *Darstellung.* Das Gemisch von ...hl. gepulvertem (vorher durch Säuren und Aetzkali gereinigtem) Graphit und 3 Thln. $KClO_3$ ... mit höchst conc. Salpetersäure übergossen und bei 60° erwärmt, so lange noch gelbe ...pfe entweichen. Dann giefst man das Gemisch in Wasser, trocknet den gewaschenen Nieder...g bei 100° und behandelt ihn noch vier- bis fünfmal in der gleichen Weise mit $KClO_3$ und NHO_3. Hellgelbe, glänzende Blättchen. Wenig löslich in Wasser. Bildet beim Schütteln mit ...ünntem Ammoniak eine durchsichtige Gallerte ohne sich zu lösen. Beim Schütteln ... Barytwasser hinterbleibt ein Salz $Ba(C_{11}H_3O_6)_2$, das beim Erhitzen heftig explodirt. ...m Erhitzen von Graphitsäure für sich tritt Erglühen und Gasentwickelung ein und es ...erbleibt eine voluminöse feine Kohle. Erhitzt man sie mit hochsiedenden Kohlen...serstoffen auf 250° so entweichen CO_2 und Wasser, und es bleibt ein Körper $C_{22}H_2O_4$ ...ück, der beim Erhitzen im Stickstoffstrome auf 250° in $C_{66}H_4O_{11}$ übergeht. Schwefel...monium und Schwefelkalium wandeln sofort die Graphitsäure in einen graphitähnlichen ...per um.

Nach GOTTSCHALK (*Z.* 1865, 652) wird Graphit durch anhaltendes Behandeln mit ...O_3 und HNO_3 schliefslich in einen Körper $C_{11}H_4O_6$ übergeführt, der gelbe, mikros...sche Blättchen bildet und sich etwas in Wasser oder Alkohol löst. Beim Erhitzen ...wickelt er CO_2 und Wasser. Beim Erhitzen mit Alkalilösung färbt er sich schwarz.

Nitrographitoïnsäure $C_{22}H_{17}(NO_2)O_{11}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Graphit ...alten durch Behandeln von Spiegeleisen mit $CuSO_4$) mit Salpetersäure (SCHÜTZEN...RGER, BOURGEOIS, *B.* 8, 547). — Braun, amorph. Löslich in Wasser, Salpetersäure, ...alien und Alkohol, unlöslich in Salzlösungen.

Rufohydroellagsäure $C_{14}H_{10}O_6 + xH_2O = CH_2<\begin{matrix}C_6H(OH)_3\\C_6H(OH)_2.COH\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Ent...ht, neben Glaukohydroellagsäure $C_{14}H_{10}O_7$ und anderen Körpern, beim Behandeln ...er Lösung von Ellagsäure in Kalilauge mit Natriumamalgam (REMBOLD, *B.* 8, ...6; COBENZL, *M.* 1, 671). — *Darstellung.* Man säuert die alkalische Lösung an, schüttelt ... Aether aus und verdunstet den Aether. Der Rückstand in Wasser gelöst, giebt zunächst ...stalle von Rufohydroellagsäure. — Sternförmig vereinigte Nadeln. Verliert bei 150—160° ... Krystallwasser und schmilzt dann, unter Zersetzung, gegen 300°. Sublimirt unzersetzt in ...dgelben Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer in kaltem ...sser. Giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung, die auf Zusatz von Soda ...n wird. Die wässrige Lösung der Säure färbt sich bald an der Luft.

Diacetylderivat (?) $C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen der Säure mit ...tylchlorid (REMBOLD). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Succinylfluoresceïnsäure $C_{16}H_{14}O_6 = O<\begin{matrix}C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)\end{matrix}>C(OH).C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* ...s Anhydrid dieser Säure entsteht bei einstündigem Erhitzen von 20 g Resorcin mit ...g Bernsteinsäure und 40 g Vitriolöl auf 190—195° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 153).

Anhydrid (Succinylfluoresceïn) $C_{16}H_{12}O_5 + 3H_2O = O(C_6H_3.OH)_2.C<\begin{matrix}C_2H_4\\O\end{matrix}>CO$. ...rstellung. Das Rohprodukt wird mit 3—5 procentiger Salzsäure ausgekocht, so lange noch ... den Auszügen, durch Bromwasser, ein rother Niederschlag entsteht. Alle Auszüge werden mit ...H_3 genau neutralisirt und das gefällte Anhydrid aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. — ...ystallinisch; wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Säuren und Alkalien, aber un...lich in Salzlösungen. Die alkalischen Lösungen fluoresciren stark.

Tetrabromanhydrid (Succinyleosin) $C_{16}H_8Br_4O_5$. *Darstellung.* Durch Ver...sen einer salzsauren Lösung des Anhydrids mit Bromwasser (N., S.). — Sehr kleine, rothe ...deln. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zweibasische Säure; die sauren Salze ... durch Abdampfen der freien Säure mit Acetaten bereitet — krystallisiren besonders ...ht. Färbt ähnlich wie Eosin. — $K.C_{16}H_7Br_4O_5$. Braunrothe, glänzende, rhombische

Nadeln. — Die sauren Salze der Erden sind rothe, krystallinische Niederschläge. — Die der schweren Metalle sind amorph, in Wasser unlöslich.

4. Säuren $C_{18}H_{18}O_6$.

1. **Hydrocumarinsäure.** *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in heifse Lösung von Cumarin in starkem Alkohol scheidet sich hydrocumarinsaur trium aus. $2C_9H_6O_2 + 2H_2O + H_2 = C_{18}H_{18}O_6$ (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 32). — Nadeln oder körnige Krystalle (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, l in heifsem, leicht in Alkohol. Geht beim Erwärmen auf 100° und beim Koche verd. Salz- oder Schwefelsäure in ihr Anhydrid über. Wird durch Eisenchlorid nic färbt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Beim Schmelzen mit Kali wird Salicy gebildet. Die Salze entwickeln meist, bei vorsichtigem Erhitzen, Hydrocumarinsä hydrid. — Zweibasische Säure. — $Na_2.C_{18}H_{16}O_6 + 10H_2O$. Tafelartige Prismen, leicht in Wasser, kaum löslich in absol. Alkohol. — Pb.Ā. Voluminöser Niederschlag; wird Erwärmen rasch krystallinisch. — Cu.Ā + $2H_2O$. Hellgrüner Niederschlag. — Ag_2.Ā. minöser Niederschlag, wird beim Erwärmen krystallinisch.

Anhydrid $C_{18}H_{16}O_5$. Kann durch Behandeln von Cumarin mit Natriuman erhalten werden. Lässt sich am bequemsten darstellen durch Schmelzen von Hydro rinsäure (ZWENGER). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Nicht destillirbar. Nur spur löslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in $CHCl_3$. Löst sich unzersetzt in Amm Wird von wässrigem Kali langsam angegriffen, wird aber von alkoholischem Kali in Hydrocumarinsäure übergeführt.

2. **o-Aethylenbenzhydrylcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH$ CO_2H (?). *Bildung.* Die freie Säure existirt nicht, da sie sofort in Wasser u Anhydrid zerfällt. Dieses bildet sich beim Behandeln von o-Aethylenbenzoyl säure $C_{18}H_{14}O_6$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2209).

Anhydrid $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4\langle{CH \atop CO}\rangle O — CH_2.CH_2 — O\langle{CH \atop CO}\rangle C_6H_4$. Lange Nadeln (au hol). Schmelzp.: 208—210°. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, schwer löslich in l dem Alkohol. Löst sich bei längerem Kochen mit Kalilauge, dabei in die Säure C übergehend. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren wieder das Anhydrid C

CXXVIII. Säuren $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. Säuren $C_{15}H_8O_6$.

1. **Alizarincarbonsäure** $(OH)_2.C_6H_2.C_2O_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Durch l von Anthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ mit Schwefelsäure und Schmelzen der ge Sulfonsäure mit Natron. $C_{15}H_7O_4(SO_3H) + 3NaOH = C_{15}H_7O_6Na + Na_2SO_3 + H_2$ (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 86). — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 305°. Subli kleinen, rothen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, in allen übrigen Lösung ziemlich schwer löslich. Leicht löslich in Natriumacetat. Zerfällt beim Sublimir erhitzten Asbest in CO_2 und Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Trimellithsä dirt. — $Ba_3(C_{15}H_5O_6)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung der Säure in Nat mit $BaCl_2$, bei Siedehitze. — Blauer Niederschlag.

2. **Purpuroxanthincarbonsäure** (Munjistin) $C_{14}H_5(OH)_2O_2.CO_2H$. *Vorko* Im indischen Krapp (von Rubia munjista) (STENHOUSE, *A.* 130, 325); im kä Purpurin (aus Krapp) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 171. 790; vrgl. ROSENSTIEHL, 219, 407). — *Darstellung.* Man suspendirt Rohpurpurin in Eisessig, giebt einige rauchender Salpetersäure hinzu und kocht, wobei Lösung erfolgt. Die erkaltete Lösung v Wasser gefällt und der Niederschlag wiederholt aus $CHCl_3$ umkrystallisirt (PLATH, *B.* 1 — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserhaltigen, goldglänzenden Nade Eisessig in wasserfreien, goldgelben Blättchen. Schmilzt bei 231° und zerfällt bei 23 in CO_2 und Purpuroxanthin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Wenig löslich in kaltem Wasser, abe lich leicht in kochendem; löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; leicht löslich in koc Eisessig und in kochendem, wasserhaltigem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit gelber, in Alkalien mit rother Farbe. Löst sich in kochender Alaunlösung. Zerfäl Kochen mit Kali in CO_2 und Purpuroxanthin. Färbt gebeizte Zeuge. Liefert Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Phtalsäure. Das Calcium- und Bar sind roth und unlöslich in Wasser. — $Pb.C_{15}H_6O_6$. Orangegelber Niederschlag, [illegible] *Alkohol* (STENHOUSE).

iphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6 = CO_2H.C_6H_4(CO.CO).C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Durch **lation** der Diphtalylaldehydsäure $C_{16}H_{10}O_5$ (ADOR, A. 164, 236). — Mikroskopische **chen** oder Nadeln. Schmelzp.: 265°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, **g** löslich in $CHCl_3$, Benzol, CS_2. Entwickelt beim Erhitzen Diphtalyl und Phtal**anhydrid**; geht beim Kochen mit conc. Alkalien in Phtalsäure über. — $Ba.C_{16}H_8O_6$ **$_2$O.** Kleine Blättchen. — $Ag_2.C_{16}H_8O_6$. Kleine Nadeln (aus heißem Wasser).

Aldehyd (Diphtalylaldehydsäure) $C_{16}H_{10}O_5 = CO_2H.C_6H_4(CO)_2.C_6H_4.COH$. *ung.* Diphtalyl $C_6H_4(CO)_2.(CO)_2.C_6H_4$ (S. 1541) geht beim Erwärmen mit Natron- in Diphtalylaldehydsäure über. $C_{16}H_8O_4 + H_2O = C_{16}H_{10}O_5$ (ADOR). — Undeut- **krystallinisches** Pulver. Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Unlöslich in **ser**, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Reducirt Silberlösung. **unbeständig**, ebenso die Salze. Die Lösungen der Letzteren scheiden, nach einigem **en**, Diphtalyl aus. Zerfällt beim Erhitzen in Diphtalyl und Phtalsäureanhydrid.

Aethylenbenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_6 = CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (?). *lung.* Beim Erhitzen von Aethindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4$ (s. unten) mit verd. Kalilauge **100°** (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1561). — Dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 5—166,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Er- **n** über den Schmelzp. in das Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$ über. Wird beim Erhitzen mit **vassérstoffsäure** und Phosphor zu Aethylenbenzylcarbonsäure $C_{18}H_{18}O_4$ reducirt. Mit **iumamalgam** erhält man das Anhydrid der Aethylenbenzhydrylcarbonsäure $C_{18}H_{16}O_5$. **Das** Blei- und Kupfersalz werden durch Fällung erhalten. — $Ag_2.C_{18}H_{12}O_6$. Kleine **chen**, wenig löslich in heißem Wasser.

Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der Säure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10,). — Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 228—230°. Sublimirbar. Unlöslich **altem** Wasser oder Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Wird von **noniak** nicht verändert, geht aber beim Erhitzen mit Kalilauge allmählich in Aethylen**oylcarbonsäure** über.

Aethindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CH.CH\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei ein**digem** gelinden Erhitzen von 3 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Bernsteinsäure 1 Thl. Natriumacetat. $2C_8H_4O_3 + C_4H_6O_4 = C_{18}H_{10}O_4 + 2CO_2 + 2H_2O$ (GABRIEL, **HAEL**, *B.* 10, 1559). — Lange, gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb . Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Eisessig, leichter **eißem** Nitrobenzol oder Anilin.

Dibromäthylenbenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{12}Br_2O_6$. *Darstellung.* Durch Versetzen **n** Aether suspendirten Säure $C_{18}H_{14}O_6$ mit Brom (G., M., *B.* 10, 2209). — Lange Prismen Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 270—272°. Unlöslich in Wasser, löslich **eißem** Alkohol.

Dibromanhydrid (?) $C_{18}H_{10}Br_2O_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.CBr_2.CH\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$ (?). *Dar***ung.** Durch Erhitzen von Aethindiphtalyl mit Brom und 20 procentiger Essigsäure auf (G., M., *B.* 10, 1561). — Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 285—287°. Unlöslich **Vasser**, löslich in Alkohol. Wird beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt.

CXLIX. Säuren $C_nH_{2n-24}O_6$.

ntrachinondicarbonsäure $C_{16}H_8O_6 = C_{14}H_6O_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben **ethylantrachinon** u. a. Körpern, beim Kochen von Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ mit **, und** Essigsäure (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1483). Die gebildeten Säuren werden **oda** gelöst und die Lösung mit Aetznatron versetzt, wodurch Methylanthrachinoncarbonsäure **$_{10}$O$_4$** gefällt wird, während Anthrachinondicarbonsäure gelöst bleibt. — Kleine, gelbliche **zen.** In Alkohol, Aether, Benzol viel schwerer löslich als Methylanthrachinoncarbon**e.** Die Lösung der Säure in conc. Kalilauge färbt sich an der Luft violett (Bil**g von** Alizarin?). — $CaCl_2$ und $BaCl_2$ bewirken in einer ammoniakalischen Lösung **Säure** gallertartige Niederschläge.

äure $C_{20}H_{16}O_6 = C_6H_2(OH)_3.C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid **r Säure entsteht** bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit 2 Thln. **zoylbenzoësäure** $C_{14}H_{10}O_3$ (PECHMANN, *B.* 14, 1864). — Die Schmelze wird mit Wasser **, in verdünnter** Natronlauge gelöst und mit NH_4Cl gefällt. Den getrockneten Nieder-

schlag löst man in Aether, giebt etwas Benzol hinzu, destillirt den meisten Aether ab un stallisirt das ausgeschiedene Anhydrid wiederholt aus Eisessig aus. — Das **Anhydrid** (Ben pyrogallolphtaleïn) $C_{20}H_{14}O_6$ krystallisirt aus Eisessig mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in glänz vierseitigen Täfelchen, die bei 130° die Essigsäure verlieren und dann bei 189—190° schn Leicht löslich in Alkohol u. s. w., etwas in kochendem Wasser, gar nicht in L Die Lösung in Alkalien ist grün und wird beim Aufkochen sofort braun. Löst Vitriolöl mit brauner Farbe; beim Erhitzen entsteht Anthrachinon. Die alkoh Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau gefärbt, bald jedoch tritt Entfärbu Ausscheidung schwarzer Flocken ein. Bildet mit HCl eine blaugrüne Verbindung. beim Kochen mit Zinkstaub und NH_3 in eine Säure $C_{20}H_{16}O_5$ übergeführt.

Triacetat $C_{26}H_{20}O_8 = C_{20}H_{11}(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Aus dem Anhydrid C und Essigsäureanhydrid (P.). — Feine Nädelchen (aus Essigsäureanhydrid). Sch 231°. Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln.

CL. Säuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

1. Säuren $C_{20}H_{14}O_6 = O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

1. **Fluoresceïnsäure.** Nicht im freien Zustande bekannt; es existiren nur stitutionsprodukte $C_{20}H_{10}Br_4O_6$ und $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_6$ dieser Säure. Das Anhydrid der Säure $C_{20}H_{14}O_6$ entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mi Resorcin. $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_4(OH)_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O$ (BAEYER, *A.* 183, 1).

Anhydrid (Fuoresceïn) $C_{20}H_{12}O_5 = O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO + H_2$ *stellung.* Man erhitzt 5 Thle. Phtalsäureanhydrid und 7 Thle. Resorcin so lange auf 195– die Masse fest wird, kocht das Produkt mit Wasser aus, wäscht es dann mit wenig Alkoh es in Natron. Die Natronlösung fällt man mit H_2SO_4 und zieht das gefällte Fluoresc Aether aus. — Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren als gelber, amorphe schlag gefällt, der beim Stehen oder Trocknen, in ein gelbrothes, fein krysta Pulver übergeht. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung in dunkelrothen Krysta aus. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 290°. Unlöslich in kaltem Wa wenig löslich in heißem. Löst sich, im frisch gefällten Zustande, sehr leicht in und Aether; das krystallisirte Fluoresceïn löst sich nur schwer und nur nach Kochen. Die Lösung in Alkohol ist gelbroth und besitzt eine grüne Fluorescen lich leicht löslich in heißem Eisessig, fast gar nicht in $CHCl_3$ und Benzol. Leic in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit dunkelrother Farbe; die Lösunge beim Verdünnen gelb und zeigen eine gelbgrüne Fluorescenz (Reaktion auf I Zerfällt beim Schmelzen mit Natron zunächst in Resorcin und die Säure $C_{14}H$ dann in Resorcin, CO_2 und Benzoësäure. I. $C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O = C_6H_4($ $C_{14}H_{10}O_5$ und II. $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_4(OH)_2 + CO_2 + C_7H_6O_2$. — Beim E mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht die farblose Säure $C_{20}H_{14}O_5$ (Fluorescin). Oxydationsmittel wirken nicht ein. Chlor, Brom und rauchende Salpetersäur substituirend. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$. Beim Erhitzen mit Vit 100° entsteht die Verbindung $C_{20}H_{12}O_5.SO_3$. Fluoresceïn verhält sich wie eine Säure: aus seiner ätherischen Lösung wird durch NH_3 das Ammoniaksalz in r Flocken gefällt, das aber an der Luft das Ammoniak verliert.

$Ca.C_{20}H_{10}O_5 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Fluoresceïn mit K Wasser (SCHREDER, *B.* 11, 1342). — Rothbraune, feine Nädelchen, mit grünem Schi $Ba.C_{20}H_{10}O_5 + 9H_2O$. Carmoisinrothe Blätter.

Aethyläther $C_{22}H_{16}O_5 = C_{20}H_{11}O_5.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Abdampfen resceïn mit Kalilauge und Erhitzen des Rückstandes mit Aethylbromid und Kalilauge (— Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Aeufserst leicht löslich in Alkoho und Benzol und bleibt, beim Verdunsten aus diesen Lösungen, ölig zurück. löslich in Aether und daraus in Nadeln krystallisirend. Unlöslich in Soda und ka dünnter Natronlauge; beim Erhitzen mit verd. Natronlauge wird Fluoresceïn r

Diäthyläther $C_{24}H_{20}O_5 = C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus Fluoresceïn $C_2H_5.Br$; kann nicht aus Fluoresceïnkalium und $C_2H_5.Br$ dargestellt werden (BAEYER). gelbe Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. verd. Natronlauge, beim Kochen, nicht angegriffen.

Chlorid $C_{20}H_{10}Cl_2O_3 = O(C_6H_3Cl)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$. *Darstellung.* Durch

Fluoresceïn mit (2 Mol.) PCl_5 (BAEYER). Das Produkt wird mit Natron gewaschen, dann Alkohol ausgekocht und schliefslich aus Toluol umkrystallisirt. — Kleine Prismen. Schmelzp.: . Schwer löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, leicht in heifsem Toluol und Cl. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Zerfällt beim Erhitzen Kalk und Wasser auf 230° glatt in Fluoresceïn und HCl. Beim Erhitzen mit HJ 150° entsteht die Säure $C_{20}H_{12}Cl_2O_4$.

Sulfat $C_{20}H_{12}O_5.SO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fluoresceïn (oder eines Gemenges von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Resorcin) mit Vitriolöl auf 100° (BAEYER). Das Produkt wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus Holzgeist umkrystallisirt. — Gelbrothe Prismen. Ziemlich unbeständig. Schmilzt bei 140—150°. Wird heifsem Wasser und Alkalien sofort in H_2SO_4 und Fluoresceïn zerlegt.

Diacetat $C_{24}H_{16}O_7 = C_{20}H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Man kocht Fluoresceïn mit Essigsäureanhydrid, giefst das Produkt in Alkohol, filtrirt nach 24 Stunden die Krystalle ab, löst dann in Eisessig und fällt die Lösung mit Alkohol (BAEYER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: °. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von alkoholischem Kali und Vitriolöl leicht verseift.

Dibenzoat $C_{34}H_{20}O_7 = C_{20}H_{10}(C_7H_5O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Fluoresceïn mit Benzoylchlorid auf 140° (BAEYER). — Farblose Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: °. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Aceton.

Dibromfluoresceïn $C_{20}H_{10}Br_2O_5$. *Darstellung.* Durch Vermischen von, in Essigsäure suspendirtem, Fluoresceïn mit einer Lösung von (4 At.) Brom in Eisessig (BAEYER). — Rothbraune, grün glänzende Nadeln. Schmelzp.: 260—270°. Schwer löslich in Alkohol und Essig, leicht in Alkalien.

Diacetat $C_{24}H_{14}Br_2O_7 = C_{20}H_8Br_2(C_2H_3O)_2O_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 208—210°.

Tetrabromfluoresceïnsäure $C_{20}H_{10}Br_4O_6 = O(C_6H_2Br_2)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Eosinkalium in 2 Thln. Wasser, giebt 10 Thle. möglichst conc. Kalilauge zu und erhitzt (15 Min. lang) auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag sich gelöst . Aus der intensiv blauen Lösung fällen Mineralsäuren die freie Säure $C_{20}H_{10}Br_4O_6$ röthlichgelben Niederschlag. Dieselbe ist sehr unbeständig; sie löst sich in Alkalien blauer Farbe.

Anhydrid (Tetrabromfluoresceïn, Eosin) $C_{20}H_8Br_4O_5 = O\left\langle\begin{matrix}C_6H_2Br(OH)\\C_6H_2Br(OH)\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle CO$. *Darstellung.* Man vermischt 1 Thl. Fluoresceïn mit 4 Thln. Eisessig und t eine 20 procentige Lösung von Brom in Eisessig hinzu. Das ausgeschiedene Eosin bindet n an Kali, zersetzt das Kaliumsalz durch verd. Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus (BAEYER, *A.* 183, 38). — Technische Darstellungen von Eosin und Eosinsalzen: BINDSCHEDLER, BUSCH, *J.* 1878, 1185. — Krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen, alkoholhaltigen Krystallen $C_{20}H_8Br_4O_5.C_2H_6O$; aus wässrigem, mit HCl versetztem, Alkohol werden matt fleischfarbene, alkoholfreie Krystalle erhalten. Das frisch gefällte, amorphe Eosin ist in Alkohol bedeutend löslicher als das krystallisirte. Die Lösung ist rothgelb; durch die geringste Menge freien Alkalis erhält sie eine gelbgrüne Fluorescenz. Eosin ist fast unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol; sehr wenig löslich in siedendem Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Dibromresorcin und die Säure $C_{14}H_8Br_2O_5$ (Dibrommonoresorcinphtaleïn). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht ein Körper $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_3$. Eosin geht beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge in ein farbloses Reduktionsprodukt über, das sich an der Luft wieder oxydirt. Mit Natriumamalgam entsteht Fluoresceïn und dann Fluorescin $C_{20}H_{14}O_5$. — Eosin ist eine kräftige zweibasische Säure, deren Salze meist unlöslich in Wasser sind und von Essigsäure nur unvollständig zerlegt werden. — $(NH_4)_2.C_{20}H_6Br_4O_5$. Feine rothe Nadeln. — $K_2.C_{20}H_6Br_4O_5 + 5H_2O$. Trikline Krystalle (aus 60 procentigem Alkohol), die im durchfallenden Lichte roth sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Löslich in 2 Thln. Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Aus der Lösung in absolutem Alkohol krystallisiren kleine, rothbraune Krystalle: $K_2C_{20}H_6Br_4O_5 + C_2H_6O$. — Die concentrirte, wässrige Lösung des Kaliumsalzes ist dunkelgelbroth, die verdünnte rothgelb, mit stark grüngelber Fluorescenz. Das Absorptionsspektrum der äufserst verdünnten Lösung zeigt einen breiten, schwarzen Streifen im Grün. Natrium- (und Ammonium-)Eosin bilden das käufliche „wasserlösliche" Eosin. — $Ca.C_{20}H_6Br_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, gelbrothe Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{20}H_6Br_4O_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 2 Thln. Eosinkalium, 1 Thl. $BaCl_2$ und 60 Thln. H_2O zum Sieden. - Gelbrothe, rhombische Täfelchen, mit grünem Glanze. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_{20}H_6Br_4O_5$. Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleinitrat. — Rother, amorpher Niederschlag, der beim Trocknen grün und glänzend wird. — $C_{20}H_6Br_4O_5(Pb.OH)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker. — Gleicht dem neutralen Salze. — $Ag_2.C_{20}H_6Br_4O_5$.

Verkohlt beim Erhitzen. Löst sich nur in einem Gemisch von CS_2 und Aceton und in Alkalien. Die alkalische Lösung ist fast schwarz, im verdünnten Zustande dunk mit schwärzlich-grüner Fluorescenz. Beim Kochen mit Alkalien tritt keine Zersetzu

Pentabromorcinphtaleïn $C_{22}H_{11}Br_5O_5$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer von Orcinphtaleïn in absolutem Alkohol mit Brom (F.). — Gelbes, unlösliches Pulver

3. Säure $C_{23}H_{20}O_6$ (?).

Anhydrid (Homofluoresceïn) $C_{23}H_{18}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von mit Chloroform und Kali (SCHWARZ, *B.* 13, 546). $3C_7H_6(OH)_2 + 2CHCl_3 = C_{23}H$ $6HCl + H_2O$. — *Darstellung.* Man vermischt 10 g Orcin mit 20 ccm gesättigter K lösung, 80 ccm Aetznatronlösung (von 10%) und 8 ccm Chloroform, erhält das Gemisch Durchleiten von Wasserstoff — 10—15 Min. lang in gelindem Sieden, filtrirt die rothen des gebildeten Natriumsalzes ab und zerlegt sie durch Essigsäure. Das ausgeschieden fluoresceïn wird aus (150 Thln.) siedendem Eisessig umkrystallisirt und die Krystalle d deten Acetates bei 100° von der Essigsäure befreit. — Rothbraune, mikroskopische k körner. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn; wenig löslich in Wasser. und kaltem Eisessig. Löst sich ziemlich leicht in Erden und Alkalien unter Bild Salzen. Verbindet sich leicht mit Mineralsäuren zu gelben Verbindungen, die durch Ve oder Erwärmen zerlegt werden. Die essigsaure Verbindung bildet dunkelrothe grünglänzende Nadeln oder Blättchen. Homofluoresceïn wird, in alkoholischer Lösun Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natron in ein farbloses Reduktionsprodukt übe das schon an der Luft sich wieder zu Homofluoresceïn oxydirt. — Schwache, zwe Säure. Die Salze der Alkalien und Erden krystallisiren in feinen, rothen Na gelbem Metallglanz. Sie lösen sich in Wasser; die Lösungen fluoresciren grüng Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen alles Ammoniak. — $Na.C_{23}H_{17}O_6 + Na_2.C_{23}$ $6H_2O$. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird dann schwarzroth. — $Ba.C_{23}$ $3H_2O$. Braunrothe Nädelchen oder Schuppen mit gelbem, metallischem Reflex. — Ag_2. Dunkelrother, flockiger Niederschlag.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{23}H_{18}O_5.(C_2H_3O)_2O = C_{23}H_{14}(C$ $+ 2H_2O$ (?). *Darstellung.* Durch Kochen von Homofluoresceïn mit Essigsäur (SCHWARZ). — Unkrystallinische Flocken (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, heißem, starkem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali, beim Kochen, nicht wohl aber beim Erwärmen mit Vitriolöl.

Tetrabromhomoeosin $C_{23}H_{14}Br_4O_5$. *Darstellung.* Durch Versetzen eine Lösung von Homofluoresceïnnatrium in Eisessig oder absolutem Alkohol mit einer L (8 At.) Brom in Eisessig (SCHWARZ). — Rothbraune Blättchen. Löslich in Al $Na.C_{23}H_{13}Br_4O_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, mattrothe Nadeln, unlöslich in Natronlaug

Hexabromhomoeosin $C_{23}H_{14}Br_6O_5$ (?). *Darstellung.* Wie bei der Tetrabromve — Aehnelt dem Tetrabromhomoeosin (SCHWARZ).

Trijodhomoeosin $C_{23}H_{15}J_3O_5$. *Darstellung.* Man übergießt Homofluoresce mit einer alkoholischen Jodlösung und setzt Essigsäure hinzu (SCHWARZ). — Rothe, mikro Krystalle. — $Na.C_{23}H_{14}J_3O_5$. Rothe, mikroskopische Nadeln. Löslich in heißem W verdünntem Alkohol mit kirschrother Farbe. Unlöslich in Natronlauge.

Hexanitrooxyhomofluoresceïn $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6 + H_2O$. *Bildung.* Das Nit Körpers entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. trocknem Homofluoresceïnnatrium Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Durch Auflösen des Nitrates in heiße und Versetzen der Lösung mit verd. HNO_3 bis zur Trübung erhält man das freie H oxyhomofluoresceïn (SCHWARZ). — Rothgoldfarbene, glimmerartige Blättche Kochen mit Ammoniak entsteht die Säure $C_{23}H_{14}N_8O_{16}$ und bei der Einwirl KCN die Säure $C_{25}H_{14}N_8O_{17}$. — $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6.HNO_3$. Gelbrothes Krystallpulv dirt ohne zu schmelzen bei 180°. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, schwer Wird von Wasser zersetzt. — $Na.C_{23}H_{11}(NO_2)_6O_6$. Rothglänzende Blättchen. — $Ag.C_{23}H_1$ *Darstellung.* Durch Fällen des Natriumsalzes mit $Ag.NO_3$. — Kleine, rothglänzende

Säure $C_{23}H_{14}N_8O_{16}$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht dampfen einer ammoniakalischen Lösung des Nitrates von Hexanitrooxyhomofl (SCHWARZ). $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6.HNO_3 + 5NH_3 = (NH_4)_2.C_{23}H_{12}N_8O_{16} + NH_4.NO_3$ — Die freie Säure, durch Zerlegen des Ammoniaksalzes mit HCl bereitet, bildet gelbes, körniges Pulver. — $(NH_4)_2.C_{23}H_{12}N_8O_{16}$ (bei 100°). Rothgelbe Schuppen hellgelbe Nädelchen. — $K_3.C_{23}H_{11}N_8O_{16}$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Sättigen Säure mit Kalilauge. — Bräunlichrothe Nadeln. — $K_2.C_{23}H_{12}N_8O_{16}$. *Darstellung.* D setzen des neutralen Salzes mit Essigsäure. — Hellgelbe Kryställchen. — $Ag.C_{23}H_{13}N_8O$ *stellung.* Durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit $Ag.NO_3$. — Hellgelbe Nadeln.

Hexamidooxyhomofluoresceïn $C_{23}H_{24}N_6O_6 = C_{23}H_{12}(NH_2)_6O_6$. *Bildu* salzsaure Salz $C_{23}H_{12}(NH_2)_6O_6.6HCl + H_2O$ entsteht beim Erwärmen von H

fluoresceïnnitrat mit Zinn und conc. Salzsäure (SCHWARZ). — Farblose, mikro- Nadeln. Reducirt Platinlösung. Beim Uebersättigen mit Alkali liefert das salz- eine intensiv purpurfarbene Lösung.

anitrohomofluoresceïncyaminsäure $C_{25}H_{14}N_8O_{17} + H_2O$. *Bildung.* Das salz dieser Säure scheidet sich aus beim Erwärmen von Hexanitrooxyhomofluores- einer verdünnten Cyankaliumlösung (SCHWARZ). $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6 + 3CNH +$ $_{25}H_{14}N_8O_{17} + CO_2 + NH_3$. — Die freie Säure, aus dem Kaliumsalz durch HCl den, bildet ein lachsfarbenes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser und Al- — $K_3.C_{25}H_{11}N_8O_{17}$ (bei 100°). Aeufserst feine, hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in asser.

CLI. Säure $C_nH_{2n-36}O_6$.

ltribenzoësäure $C_{27}H_{18}O_6$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Tribenzoylenbenzol $C_6(C_6H_4.CO)_3 + 3H_2O = C_{27}H_{18}O_6$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1008). — ismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 259—261°. Leicht löslich in Alkohol, nd Eisessig, schwer in Benzol und CS_2. Wird durch Natriumamalgam und durch mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° nicht verändert. Zerfällt beim Glühen in CO_2 und Triphenylbenzol. — $Na_3.C_{27}H_{15}O_6$. — $Ag_3.C_{27}H_{15}O_6$. Schleimiger ag.

ibenzoylenbenzol $C_{27}H_{12}O_3 = C_6(C_6H_4.CO)_3$. *Bildung.* Bei $^3/_4$-stündigem Er- n 1 Thl. Phtalylessigsäure mit 60 Thln. Vitriolöl auf 100°. $3C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CO_2H$ $O_3 + 3CO_2 + 3H_2O$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1557). Beim Kochen von canhydrid mit Malonsäureäthylester (oder Acetessigester) und Natriumacetat , *B.* 14, 925). — *Darstellung.* Aus Phtalylessigsäure und H_2SO_4. Man fällt g mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Kalilauge und krystallisirt ihn aus l um. — Haarfeine, gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Kaum löslich in den hen Lösungsmitteln, etwas löslich in siedendem Nitrobenzol.

CLII. Säuren $C_nH_{2n-50}O_6$.

säure $C_{46}H_{42}O_6 + 2H_2O = \frac{C_7H_7.C_6H_3(C_2H_5).C(OH).C_6H_4.CO_2H}{C_7H_7.C_6H_3(C_2H_5).C(OH).C_6H_4.CO_2H} + 2H_2O$(?). *Bil-* Bei einstündigem Kochen von 4 Thln. Benzamaron $C_{70}H_{56}O_4$ mit 1 Thl. Natron hol (ZININ, *J.* 1877, 812; *Ж.* 9, 298). — Krystalle (aus Alkohol). Verliert bei Krystallwasser und geht bei 140—150°, unter Aufschäumen, in das Anhydrid im Erhitzen mit Kali auf 220° zerfällt Amarsäure in Pyroamarsäure $C_{16}H_{18}O_2$ oësäure. — Zweibasische Säure. — $Na_2.C_{46}H_{40}O_6 + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln r). — $K_2.C_{46}H_{40}O_6$. — Ca.Ā. Amorpher Niederschlag. — Ba.Ā + $2H_2O$. Rhombische — Ag_2.Ā. Amorpher Niederschlag.

ydrid $C_{46}H_{38}O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140,5°. Destillirt in kleinen nzersetzt (ZININ).

tylamarsäure $C_{50}H_{50}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzamaron mit Natron utylalkohol (ZININ, *J.* 1877, 814). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt 179° unter Anhydridbildung. Fast unlöslich in Wasser, löslich in 14 Thln. Alkohols. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Benzoësäure und Benzylisobutyl- re $C_{18}H_{20}O_2$. Die Lösungen der Alkalisalze gestehen beim Erkalten zur Gallerte. $H_{48}O_6 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol). — Ag_2.Ā. Amorpher ag.

ydrid $C_{50}H_{46}O_4$. Vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Destillirt n Mengen unzersetzt. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkalien unter Bil- Isobutylamaronsäure (ZININ).

Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff.

CLIII. Säure $C_nH_{2n-8}O_7$.

esterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch

auf Cholsäure; bei der Oxydation von Cholesterin durch Salpetersäure (aber nicht mit Chromsäuregemisch) (TAPPEINER, *A.* 194, 216; vrgl. REDTENBACHER, *A.* 57, 160; SCHLIEPER, *A.* 58, 375). Bei der Oxydation von Hyoglykocholsäure durch HNO_3 (GUNDELACH, STRECKER, *A.* 62, 228). — *Darstellung.* Man trägt 50 g Cholsäure in ein Gemisch von 200 g $K_2Cr_2O_7$, 800 g H_2O und 300 g H_2SO_4 ein, filtrirt die noch warme Lösung, sobald die Reaktion nachgelassen hat, stumpft das Filtrat mit Na_2CO_3 ab und verdunstet bei niederer Temperatur (TAPPEINER). — Nadeln (aus Aether). In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; ziemlich leicht löslich in Aether. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure keine Gallenreaktion. Zerfällt beim Erhitzen über 100° und auch beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in CO_2 und Pyrocholesterinsäure. — Dreibasische Säure. Die Salze sind fast alle amorph. Die Alkalisalze lösen sich sehr schwer in Alkohol. — $K_3.C_{12}H_{13}O_7$ (TAPPEINER). — $Ba_3(C_{12}H_{13}O_7)_2 + 6H_2O$. Kann nicht durch Sättigen der Säure mit $BaCO_3$ erhalten werden, sondern nur durch Kochen mit Barytwasser und Fällen des überschüssigen Baryts durch CO_2. Erhitzt man eine kaltgesättigte Lösung der Säure in Barytwasser auf 120°, so scheidet sich das Salz in langen Prismen ab (T., *B.* 12, 1628). Das durch Abdampfen der Lösung erhaltene Salz reagirt alkalisch und ist in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem; unlöslich in Alkohol. Geht oberhalb 100° langsam in pyrocholesterinsaures Salz über. — $Ag_3.C_{12}H_{13}O_7$. Flockig-käsiger Niederschlag. — $Ag.C_{12}H_{15}O_7 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säure mit Silbernitrat oder Silberacetat (T.). — Leicht löslich in Alkohol und daraus in hexagonalen Krystallen krystallisirend; viel weniger löslich in Wasser.

CLIV. Säuren $C_nH_{2n-10}O_7$.

1. Säuren $C_7H_4O_7$.

1. **Mekonsäure** $C_7H_4O_7 + 3H_2O = OH.C_5HO_2(CO_2H)_2 + 3H_2O$. *Vorkommen.* Im Opium. — *Darstellung.* Man zieht Opium mit Wasser aus, neutralisirt den Auszug mit $CaCO_3$ und verdampft, wobei mekonsaures Calcium ausfällt. Den Niederschlag behandelt man dreimal mit einem Gemenge von 20 Thln. siedenden Wassers und starker Salzsäure (GREGORY, *A.* 24, 43), löst die freie Säure in NH_3, krystallisirt das Ammoniaksalz wiederholt aus Wasser um und zerlegt es durch HCl (HOW, *A.* 83, 352). — Blättchen oder rhombische Tafeln (BURGHARDT, *J.* 1874, 619). Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt beim Erhitzen zunächst in CO_2 und Komensäure $C_6H_4O_5$ und dann in CO_2 und Pyromekonsäure $C_5H_4O_3$. Schon beim Kochen mit Wasser, und noch leichter beim Kochen mit verd. Mineralsäure, tritt Spaltung in CO_2 und Komensäure ein. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 4 Thln. kochenden Wassers (ROBIQUET, *A.* 5, 94); leicht löslich in Alkohol, wenig in absolutem Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine charakteristische, blutrothe Färbung (Nachweis von Opium). Die Färbung wird (ähnlich wie jene des Eisenrhodanids) durch Oxalsäure und Phosphorsäure (namentlich HPO_3) zerstört (DUPRÉ, *J.* 1873, 907). Wird von Salpetersäure lebhaft zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Silberlösung und etwas Salpetersäure entstehen CO_2, Oxalsäure und ein Niederschlag von Cyansilber (LIEBIG, *A.* 5, 286). Beim Kochen mit Kalilauge tritt totale Zerstörung in CO_2, Oxalsäure u. a. Körper ein, während beim Kochen mit Ammoniak nur Komenaminsäure $C_6H_5NO_4$ gebildet wird. Von Bromwasser wird Mekonsäure sofort in Komensäure übergeführt. Auch HJ erzeugt nur Komensäure, während Natriumamalgam zu Hydromekonsäure $C_7H_{10}O_7$ reducirt (KORFF, *A.* 138, 195).

Salze: HOW, *A.* 83, 352. — $NH_4.C_7H_3O_7 + xH_2O$. Feine Nadeln, die sauer reagiren; — $(NH_4)_2.C_7H_2O_7 + H_2O$. Krystalle, wenig löslich in Wasser. — $Pb_3(C_7HO_7)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säure mit Bleiacetat. — Unlöslich in Wasser (ROBIQUET; STENHOUSE, *A.* 51, 231). — Eisenoxydsalze: STENHOUSE. — $Ag_3.C_7HO_7$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ (LIEBIG, *A.* 26, 114). — $Ag_2.C_7H_2O_7$. Weifser Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$ (L.).

Anilinsalz $2C_6H_7N.C_7H_4O_7$. Krystalle (KORFF, *A.* 138, 195). — Mekonsaurer Harnstoff $3CH_4N_2O.C_7H_4O_7$ (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699).

Mekonäthylestersäure $C_9H_8O_7 = C_2H_5.C_7H_3O_7$. *Darstellung.* Beim Sättigen einer Lösung von Mekonsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas scheidet sich, nach einiger Zeit, Mekonäthylestersäure ab, während Mekondiäthylestersäure gelöst bleibt (HOW, *A.* 83, 358). — Glänzende, kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 158—159°. Sehr leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol und siedendem Wasser, weniger in absolutem Alkohol. Reagirt stark sauer. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung. — $Ba.C_9H_6O_7$. Kleine Nadeln. — $Ba(C_9H_7O_7)_2$ (bei 100°). Gelbe, rhombische Krystalle. — $Ag.C_9H_7O_7 + H_2O$. Kleine Krystalle (aus siedendem Wasser).

.ondiäthylestersäure $C_{11}H_{12}O_7 = (C_2H_5)_2.C_7H_2O_7$. *Darstellung.* Man kocht ·e mit absol. Alkohol und conc. Schwefelsäure und gießt die syrupförmige Masse in Iow). — Abgeplattete Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Sehr leicht lös- ılkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. — $NH_4.C_{11}H_{11}O_7$. Gelbe us Weingeist). — $Ba(C_{11}H_{11}O_7)_2$. Halbgallertartiger Niederschlag, unlöslich in siedener.

onsäuremekonäthylestersäure $C_{16}H_{12}O_{14} = C_2H_5.C_7H_3O_7.C_7H_4O_7$. *Bildung.* der Mutterlauge von der Darstellung der Mekonäthylestersäure, wenn statt absoohols gewöhnlicher Weingeist angewandt wird (How). — Amorphes Pulver, unıslich in heißem Wasser. Löst sich in heißem, wässrigen Ammoniak, ohne dass idsaures Ammoniak sich ausscheidet.

onsäuretriäthylester $C_{13}H_{16}O_7 = C_7HO_7(C_2H_5)_3$. *Darstellung.* Aus mekondiäthyln Silber und C_2H_5J (OST, *J. pr.* [2] 23, 439). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°.

:onamidsäure $C_7H_5NO_6 = NH_2.C_7H_3O_6$. *Bildung.* Beim Vermischen von ıylestersäure mit Ammoniaklösung scheidet sich bald mekonamidsaures Ammoniak v). — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Ammoniaksalzes mit HCl erhalten tallisirt aus Wasser in Rinden. — $NH_4.C_7H_4NO_6$. Gelber, gallertartiger Niederschlag, nem gelben Pulver austrocknet. Leicht löslich in heißem Wasser unter Zersetzung; in kaltem Alkohol.

nidomekonsäure $C_7H_6N_2O_5 = (NH_2)_2.C_7H_2O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von ıthylestersäure mit Ammoniak (How, *J.* 1855, 494). — Grauweißes Pulver; reagirt er. Schwer löslich in kaltem Wasser und verdünnten Säuren. Wird durch Alcht zersetzt.

.re $C_7H_4O_7$ (?). *Bildung.* Aus Komenäthylestersäure $C_2H_5.C_6H_3O_5$ und Natrium- — s. S. 626.

n $C_8H_6O_7$.

llocarbonsäure $C_8H_6O_7 + 3H_2O = (OH)_3.C_6H(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, ·rogallocarbonsäure $C_7H_6O_5$, beim Erhitzen von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$, oder von ıre $C_7H_6O_5$, mit Ammoniumcarbonat auf 130° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* 1, 468). ohprodukt wird durch HCl zerlegt, die freien Säuren durch Aether ausgezogen und die Lösung mit $BaCO_3$ und Wasser geschüttelt, wodurch das unzersetzte Pyrogallol im löst bleibt. Die gebildeten Baryumsalze kocht man mit Wasser aus und erhält zunächst des viel schwerer löslichen gallocarbonsauren Baryums. — Sehr feine Nadeln (aus Verliert erst bei 180° alles Krystallwasser. Schmilzt oberhalb 270° unter Ent- von CO_2. Löslich in über 2000 Thln. Wasser von 0°, leichter in Aether und ı in Alkohol; ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. Giebt mit sehr ver- Eisenchloridlösung eine violette, mit concentrirter eine grünbraune Färbung. :im Erhitzen mit Vitriolöl auf 140° unverändert. Beim Erhitzen der Säure mit ınd überschüssigem Calciumcarbonat (oder $MgCO_3$) färbt sich der Bodensatz roth- ıit $BaCO_3$ nur grau. — $K_2.C_8H_4O_7 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Ca.C_8H_4O_7 + 6H_2O$. flache Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_8H_4O_7 + H_2O$. Mikroskoaue Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem und heißem Wasser. Beim Neutralisiren : mit Barytwasser entsteht ein dunkelblaues Pulver $Ba_2.C_8H_2O_7$ (?). — $Ag_2.C_8H_4O_7$. ıng der Säure in wässrigem Alkohol giebt mit Silbernitrat einen weißen, amorphen lag, der am Lichte rasch blaugrün wird.

·bogallussäureäthylester $C_{12}H_{14}O_7 = (OH)_3.C_6H(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim n von (Natrium-?) Gallussäureäthylester mit Chlorameisensäureester (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 17, 164). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 116,5°. Löslich in kochendem leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

cuanhasäure $C_{14}H_{18}O_7$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Cephaëlis Ipeca- WILLIGK, *J.* 1850, 390). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol (spec. Gew. ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit verd. Essigsäure . Die Lösung fällt man mit Bleiessig und etwas NH_3, vertheilt den Niederschlag in ıd zerlegt ihn durch H_2S. — Amorph, röthlichbraun. Löslich in Wasser, Alkohol her. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Reducirt Silber- und Queck- :e. — $Pb.C_{14}H_{16}O_7 + H_2O$ u. a. Bleisalze. — Die freie Säure wird durch Bleiessig t durch Bleizucker gefällt.

›glykolsäure $C_{26}H_{42}O_7$ — s. S. 629.

CLV. Säuren $C_nH_{2n-12}O_7$.

1. o-Phenoltricarbonsäure (Oxytrimesinsäure) $C_9H_6O_7 = OH.C_6H_2(CO_2H)_3$ (CO, CO₂H : CO₂H = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Erhitzen von basisch-salicylsaurem im Kohlensäurestrome über 300°. $C_7H_6O_3 + 2CO_2 = C_9H_6O_7$ (OST, *J. pr.* [2]. Beim Schmelzen von Sulfamintrimesinsäure $(SO_2.NH_2).C_6H_2(CO_2H)_3$ mit Kali (JA *A.* 206, 204). — *Darstellung.* Man erhitzt scharf getrocknetes Natriumphenol C_6H_5. Kohlensäurestrome zunächst auf 180° (um Salicylsäure zu bilden) und dann länger 900 g $C_6H_5O.Na$ — 80—90 Stunden) auf 360°, bis kein Phenol mehr überdestillie *J. pr.* [2] 15, 302). Der Retorteninhalt wird in Wasser gelöst, mit HCl angesäuert, filt das Filtrat, nach dem genauen Neutralisiren mit NH_3, durch überschüssiges Chlorbaryum Den Niederschlag zerlegt man durch einen großen Ueberschuß an heißer Salzsäure. l Säure wird wieder mit NH_3 neutralisirt, mit $MgSO_4$ gefällt und der Niederschlag du zerlegt (OST, *J. pr.* [2] 17, 284). — Krystallisirt aus concentrirten, heißen, w Lösungen mit $1H_2O$ in Warzen und aus verdünnten Lösungen mit $2H_2O$ in feinen Nadeln. Verliert bei 120° das Krystallwasser; oberhalb 180° tritt Zerle CO_2, Salicylsäure, a-Oxyisophtalsäure und Phenol ein. Löslich in 200 Thln. Wa 10°, bedeutend leichter in heißem. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in unlöslich in $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine röthlichbraune Färbung (JACOI 206, 205). Liefert mit PCl_5 zunächst das entsprechende Chlorid, beim Erhitzen n schüssigem Chlorphosphor aber das Chlorid der Chlortrimesinsäure $C_9H_5ClO_6$. nicht mehr sich mit CO_2 zu verbinden. — Die neutralen Salze sind unlöslich ode löslich (OST, *J. pr.* [2] 14, 113). — $Ca(C_9H_5O_7)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch der freien Säure mit $CaCl_2$. — Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr heißem. — $Ca_3(C_9H_3O_7)_2 + 8H_2O$. — $Ba_3(C_9H_3O_7)_2 + 8H_2O$. *Darstellung.* Durch F mit NH_3 neutralisirten Säure durch $BaCl_2$. — Krystallinisch; unlöslich in heißem W $Ag_3.C_9H_3O_7 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich in viel heißem Wasser u tallisirt daraus in kleinen Nadeln.

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_7 = C_9H_3O_7(C_2H_5)_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln mit absolutem Alkohol und HCl. — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 8 tillirt nicht unzersetzt. Löslich in 25 Thln. kaltem Alkohol, leicht in heißem und i (OST). — $Na(C_2H_5)_3.C_9H_2O_7$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen L Esters mit alkoholischer Natronlauge. — Der krystallinische Niederschlag geht bald i schiefwinkelige Prismen über. Unlöslich in Wasser, Aether und in kaltem Löst sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von diäthylester Natrium.

Oxytrimesindiäthylestersäure $C_{13}H_{14}O_7 + H_2O = OH.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2$. H_2O. Lange, breite Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Ziemlich löslich in heißem sehr leicht in kaltem Alkohol. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmi bei 148° (OST). — $Na.C_{13}H_{13}O_7 + H_2O$. Haarfeine Nadeln. Ziemlich leicht löslich i wenig in kaltem Alkohol.

2. Säure $C_{18}H_{24}O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam alkalische Lösung von Benzoylglykolsäure. $2CH_2(C_7H_5O_2).CO_2H + 10H = C_{18}$ H_2O (OTTO, *A.* 145, 350). — Dickflüssige, nach menschlichen Fäces riechend Unlöslich in Wasser und reinem Aether, leicht löslich in Benzol und Alkoh $C_{18}H_{22}O_7$. Gummiartig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. Cholansäure $C_{24}H_{36}O_7$ — s. S. 1598.

CLVI. Säuren $C_nH_{2n-18}O_7$.

1. Glaukomelansäure $C_{12}H_6O_7$ (?). *Bildung.* Eine Lösung von Ellagsäure C mäßig starker Kalilauge scheidet, beim Stehen an der Luft, schwarze Krystalle v komelansaurem Kalium aus (WÖHLER, MERKLEIN, *A.* 55, 138). — $K_2.C_{12}H_4O_7$ Schwarzes, glänzendes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser mit Purpurfarbe; unlöslich in Alkohol, löslich in heißer, conc. Kalilauge mit tief smara Farbe. Wandelt sich beim Erwärmen mit Wasser in ellagsaures Kalium um. A komelansaurem Kalium scheidet sich, beim Erwärmen mit Salzsäure, Ellagsäure

laukohydroellagsäure $C_{14}H_{10}O_7 = CH_2\langle{}^{C_6H(OH)_3}_{C_6H(OH)_2.CO_2H}$ (?). *Bildung.* Beim ndeln von Ellagsäure mit Natriumamalgam (REMBOLD, *B.* 8, 1497; COBENZL, *M.* 1, — Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit ichlorid eine blaue und hierauf eine grüne Färbung; auch mit $FeSO_4$ entsteht eine Färbung.

ecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$ — s. S. 1527.

vernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ — s. S. 1530.

iuren $C_{18}H_{18}O_7$.

α-**Usninsäure** $C_{18}H_{18}O_7$ oder $C_{54}H_{50}O_{21}$ (?). *Vorkommen.* In Flechtenarten: aarten (KNOP, *A.* 49, 104), Ramalina calicaris (var. fraxinea und chnaumatica) (STENSE, *A.* 68, 98; HESSE, *A.* 117, 344), Cladonia rangiferina *Ach.* (ROCHLEDER, HELDT, 8, 8). — *Darstellung.* Man macerirt die Flechten (Usnea florida, Cladonia, STENHOUSE; lamalina cal., HESSE) 20 Min. lang mit verd. Sodalösung, fällt die Lösung mit HCl, digelen Niederschlag mit Kalkmilch und Wasser bei 40° und fällt das Filtrat mit HCl (STENSE, *A.* 155, 51). Die freie Säure wird mit (10 Thln.) Wasser und überschüssigem Natron tzt, die filtrirte Lösung durch Eintragen von festem Natriumdicarbonat gefällt und der Niederg mit Sodalösung (spec. Gew. = 1,14) gewaschen. Man löst ihn wieder in Natronlauge, mit $NaHCO_3$, löst den Niederschlag in Alkohol und Natronlauge, fällt die Lösung mit säure oder HCl und krystallisirt die Säure aus Benzol um (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* 39, — Schwefelgelbe Prismen. Schmelzp.: 202° (HESSE). Kaum löslich in kaltem Al- l, schwer in kaltem Aether, ziemlich löslich in siedendem Aether. Sehr schwache e: wird aus dem Natrium- und Calciumsalz durch CO_2 ausgetrieben. Giebt bei der nen Destillation kein *β*-Orcin (ST.). Wandelt sich beim Erwärmen mit Vitriolöl in lsäure um. — $Na.C_{18}H_{17}O_7$. *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. Säure mit 20 Thln. nden Wassers und soviel Natron, dass fast alle Säure sich löst. — Blassgelbe, seideglänzende ln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Aus der wässrigen Lösung durch CO_2 alle Säure gefällt (STENHOUSE, *A.* 155, 54). — $K.\bar{A} + 3H_2O$. *Darstellung.* h Kochen der Säure mit K_2CO_3. — Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser (HESSE). eim Kochen der filtrirten Lösung von Usninsäure in Kalkmilch entsteht ein Niederschlag, us tiefgelben, rhomboïdalen Krystallen besteht. Dieses charakteristische Calciumsalz wird CO_2 völlig zerlegt (STENHOUSE). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Seideglänzender Niederschlag lten aus dem Kaliumsalz und $BaCl_2$), unlöslich in Wasser, löslich in starkem Alkohol. Das Alkohol umkrystallisirte Salz ist wasserfrei und löst sich, nur nach vorherigem Behandeln eifsem Wasser, wieder in Alkohol (KNOP). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grasgrüner Niederschlag (K.).

Usnolsäure $C_{27}H_{24}O_{10}$. *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Usninsäure in 3 Thln. m Vitriolöl wird 3 Stunden lang auf 60° erwärmt, dann, nach dem Erkalten, in 15 Thln. er gegossen und der abfiltrirte Niederschlag mit 30 Thln. Wasser übergossen, wieder filtrirt mit 10 Thln. Alkohol gekocht. Man lässt nun 1 Tag lang stehen, filtrirt und löst den erschlag in 40 Thln. kochenden Alkohols (STENHOUSE, GROVES). — Kleine, gelbliche men. Schmelzp.: 213,5°. Fast unlöslich in Aether, CS_2, C_6H_6, wenig löslich in endem Alkohol.

β-**Usninsäure** (Cladoninsäure) *Vorkommen.* In der Cladonia rangiferina SSE, *A.* 117, 346). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 175°. Verhält sich im meinen wie *α*-Usninsäure. Giebt bei der trocknen Destillation *β*-Orcin $C_8H_{10}O_2$. NHOUSE, *A.* 155, 58).

larbatinsäure $C_{19}H_{20}O_7$. *Vorkommen.* Findet sich, neben viel Usninsäure, in der hte Usnea barbata (STENHOUSE, GROVES, *A.* 203, 302). — *Darstellung.* Die von mengter Evernia u. s. w. möglichst gereinigte Flechte (1 Thl.) wird viermal mit je 20 Thln. er und $^1/_{10}$ Thl. CaO (vorher gelöscht) ausgezogen, die Lösungen sofort mit HCl gefällt, Niederschlag abfiltrirt und mit säurehaltigem Wasser stehen gelassen. Er wird dann abfiltrirt, schen, getrocknet und mit 40 Thln. Benzol ausgekocht. Die Benzollösung destillirt man $^1/_8$ des Volumens ab und behandelt die ausgeschiedenen Krystalle wiederholt mit kleinen gen Aether. Hierbei bleibt die in kaltem Aether wenig lösliche Usninsäure zurück. Die in ng gegangene Barbatinsäure krystallisirt man aus Benzol um, oder man löst sie in sehr dünnter Kalilauge und fällt durch Einleiten von CO_2 saures barbatinsaures Kalium. — deln oder längliche Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 186°. Zerfällt bei der trocknen stillation oder beim Kochen mit Kalkmilch in CO_2 und *β*-Orcin $C_8H_{10}O_2$.

CLVII. Säuren $C_nH_{2n-20}O_7$.

1. Quercetinsäure $C_{15}H_{10}O_7 + 3H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Querciglucin, 1 Thl. Quercetin mit 3 Thln. KOH nur so lange erhitzt wird, bis eine in Wasser löste Probe an den Rändern eine purpurrothe Färbung annimmt (HLASIWETZ, J. 525; HLASIWETZ, PFAUNDLER, J. 1864, 560). — Feine, seideglänzende Nadeln. löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt Silberlösung. mit Eisenchlorid eine intensiv blauschwarze Färbung. Liefert beim Schmelzen mit nur Protokatechusäure $C_7H_6O_4$. Verbindet sich mit Harnstoff.

Diacetylquercetinsäure $C_{19}H_{14}O_9 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_7$. *Bildung.* Aus Quer säure und Acetylchlorid (PFAUNDLER, A. 119, 213). — Prismatische Nadeln (aus Alk Reducirt Silber- und Kupfersalze. Färbt sich kaum mit Eisenchlorid.

2. Carbonusninsäure (Usninsäure) $C_{18}H_{16}O_7$ oder $C_{19}H_{16}O_8$ (?). *Vorkommen* der (zuweilen auf Chinarinden vorkommenden Flechte) Usnea barbata *Hoffm.* A. 137, 241; SALKOWSKI, B. 8, 1459) und in Zeora sordida (PATERNÒ, J. 1875 1878, 830). — *Darstellung.* Man zieht die Flechte Zeora sordida mit Aether aus Schwefelgelbe, monokline Prismen (STRÜVER, J. 1878, 831). Schmelzp.: 195,4° (HESSE). Löslich in 334 Thln. Aether bei 20°; schwer löslich in Alkohol (H.). Z beim Kochen mit Alkohol in CO_2 und Decarbousninsäure und beim Erhitzen mit CO₂ und Pyrusninsäure. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub einen flüssigen wasserstoff.

Carbonusninsaures Anilin (?). *Darstellung.* Durch Vermischen der Säu Alkohol und Anlin (P.). — Platte Nadeln. Schmelzp.: 141—142° (P.).

$K.C_{19}H_{15}O_8$. Krystallisirt aus Alkohol (von 93 %) mit $1H_2O$ in gelben, platten und aus wässrigem Alkohol mit $3H_2O$ in blassgelben Blättern (HESSE, B. 10, 1325). den Erden bildet Carbonusninsäure farblose, neutrale Salze und gelbe, basische Letztere werden erhalten durch Kochen der Säure mit Kalkwasser (u. s. w.) (SALKOWSKI

Für die Carbonusninsäure geben SALKOWSKI und PATERNÒ die Formel C, HESSE dagegen $C_{19}H_{16}O_8$. — In der Usnea barbata kommen abwechselnd Usn $C_{18}H_{18}O_7$ und Carbonusninsäure vor.

Decarbousninsäure $C_{15}H_{16}O_5$ oder $C_{17}H_{18}O_6$ (?). *Bildung.* Man erhitzt usninsäure 3—4 Stunden lang mit 3—4 Thln. Alkohol auf 150° (PATERNÒ, J. 18 ($C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = C_{17}H_{18}O_6 + CO_2$?). — Lange, dünne, hellgelbe, glänzende Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in Aether und in kochendem Alkohol. Wird von chlorid nicht angegriffen. Reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung.

Vielleicht identisch mit Usnetinsäure $C_9H_{10}O_3$ (S. 1471).

Pyrousninsäure $C_{12}H_{12}O_5$ (PATERNÒ), $C_9H_8O_4$ (SALKOWSKI) oder $C_{18}H_{1}$ *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbonusninsäure mit Kalk (S., B. 8, 1461; P., 614). $C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = C_{18}H_{18}O_8$. — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang Carbonusninsäure mit 2½ Thln. Wasser und 2½ Thln. KOH unter fortwährendem Du von Sauerstoff. Dann wird mit HCl übersättigt und die filtrirte Flüssigkeit mit Aethe schüttelt (P.). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zer bei 195—197°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol, löslich in $CHCl_3$. Die Lösung in Kali färbt sich, an der Luft, rasch grün un dunkel. Reducirt sehr leicht ammoniakalische Silberlösung.

Aethylester. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und (SALKOWSKI). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 147°. Löst Soda wird aber aus dieser Lösung durch Aether ausgezogen.

Säure $C_8H_8O_2$ oder $C_{16}H_{18}O_4$ (?). *Bildung.* Bei der Sublimation von Py säure im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome (SALKOWSKI; PATERNO). $C_{18}H$ $C_{16}H_{18}O_4 + 2CO_2$. — Glänzende, gelbe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Sch 175—176°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, in Benzol. Wird aus der alkalischen Lösung durch anhaltendes Durchleit CO_2 gefällt.

Zeorin und Sordidin. *Vorkommen.* In geringer Menge in der Flecht sordida. Bleiben bei der Darstellung von Carbonusninsäure, aus dieser Flechte, ätherischen Mutterlauge gelöst (PATERNÒ, J. 1875, 863). — *Darstellung.* Die Mutterlauge wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewasc mit wenig Alkohol ausgekocht, wobei Carbonusninsäure zurückbleibt. Aus der alkol Lösung krystallisirt zunächst Zeorin, welches man durch Waschen mit Chloroform vo mengter Carbonusninsäure befreit.

in $C_{13}H_{22}O$. Sehr kleine, glasglänzende Pyramiden (aus Aetheralkohol). : 230—231°. Unzersetzt flüchtig. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. t; unlöslich in Alkalien.
idin $C_{16}H_{18}O_7$. Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Unüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

CLVIII. Säure $C_nH_{2n-22}O_7$.

.carbonsäure (Pseudopurpurin) $C_{15}H_8O_7 = C_{14}H_4(OH)_3O_2.CO_2H$. *Vor-* Im Krapp; bildet den Hauptbestandttheil des käuflichen Purpurins (SCHÜTZEN-SCHIFFERT, *Bl.* 4, 13). — *Darstellung.* Rohes Purpurin (nach KOPP's Verfahren bereitet) wird mit kalter Sodalösung behandelt, die Lösung durch eine Säure gefällt ;iederschlag wiederholt mit kaltem Alkohol behandelt, wobei zunächst Purpurin in ıt (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] 13, 256). — Oder: man zieht das rohe Pseudopurpurin ;iederholt mit Chloroform aus und krystallisirt es dann daraus um (LIEBERMANN, 10, 1618). — Kleine, rothe Blättchen. Schmelzp.: 218—220° (L., P.). Löst :r aber unzersetzt in kochendem Benzol oder Chloroform. Fast unlöslich in 'asser oder Alkohol; zerfällt beim Kochen mit Wasser und rascher beim Kochen ıol in CO_2 und Purpurin (ROSENSTIEHL). Löst sich in Alkalicarbonaten mit ıer Farbe; aus der Lösung werden durch Alkohol Alkalisalze gefällt, welche ergiefsen mit Wasser einen Theil der Purpurincarbonsäure in Freiheit setzen. ie Carbonate der Erden und bildet mit ihnen unlösliche Salze, die sich beim ıit Wasser nicht verändern. Färbt daher nicht gebeizte Zeuge in Gegenwart ıalzen (Unterschied von Purpurin). Löst sich zum Theil in Alaunlösung, indem g ein unlösliches Thonerdesalz entsteht. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge CO_2 und Purpurin. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhält man urpurin (PLATH, *B.* 10, 614). Versetzt man, in kochendem Wasser suspendirte, arbonsäure mit Brom, so bildet sich Brompurpurin.

CLIX. Säuren $C_nH_{2n-26}O_7$.

$C_{20}H_{14}O_7 = O[C_6H_2(OH)_2]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen in $C_{20}H_{10}O_7$ (s. Säure $C_{20}H_{12}O_8$) mit Ammoniak und Zinkstaub (BUCHKA, *A.* Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — lelchen (aus Aether). Röthet sich schnell an der Luft. Leicht löslich in Eisessig, Aceton; etwas schwerer in Wasser. Wird von Vitriolöl, schon in der Cörulin $C_{20}H_{12}O_6$ übergeführt. Ziemlich leicht löslich in verdünnten Mineral- Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure Gallol (S. 1404). Zerlegt kohlensaure Salze.
ıcetylgallin $C_{28}H_{22}O_{11} = C_{20}H_{10}(C_2H_3O_2)_4O_8$. *Darstellung.* Durch Kochen von Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 220°. Leicht Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Zerlegt Carbonate.

glucinphtalin $C_{20}H_{14}O_7 = O\langle {C_6H_2(OH)_2 \atop C_6H_2(OH)_2} \rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim . von Phloroglucinphtaleïn $C_{20}H_{12}O_7$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{14}O_8$) mit Zink- l Natronlauge (LINK, *B.* 13, 1653). — Amorphe, röthlich gelbe, glänzende öslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure. Die Lösung in Alkalien ist farblos, an der Luft hell orangefarben, in Folge der Bildung von Phloroglucin-

CLX. Säure $C_nH_{2n-30}O_7$.

ıincarbonsäure $C_{21}H_{12}O_7 = CO_2H.C_6H_3\langle {CO.C_6H_3(OH) \atop CO.C_6H_3(OH)} \rangle O$. *Bildung.* Durch von (2 Mol.) Resorcin mit Trimellithsäureanhydrid, im Wasserstoffstrome, auf $H_6O_2 + C_9H_4O_5 = C_{21}H_{12}O_7 + 2H_2O$ (SCHREDER, *B.* 11, 1340). — Hellochr-

gelbes, amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Eisessig, l in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ca_3(C_{21}H_9O_7)_2$ (bei 200°). *Darstellung.* Durch haltendes Kochen der Säure mit $CaCO_3$. — Braunrothes, amorphes Pulver. Ungemein l in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_{21}H_9O_7)_2$ (bei 200°). Wird durch Alkohol al orangerothes, amorphes Pulver gefällt.

Diacetylderivat $C_{25}H_{16}O_9 = C_{21}H_{10}(C_2H_3O)_2O_7$. *Darstellung.* Durch Koche Säure mit Essigsäureanhydrid. — Hellgelbe Flocken (SCH.).

Dibromfluoresceïncarbonsäure $C_{21}H_{10}Br_2O_7$. *Darstellung.* Durch Versetzen eisessigsauren Lösung der Säure mit (2 Mol.) Brom. — Ziegelrothe Nadeln (aus Eis Löslich in Alkalien mit gelber Farbe (SCH.).

Tetrabromfluoresceïncarbonsäure $C_{21}H_8Br_4O_7$. *Darstellung* Wie die Di säure, unter Anwendung von 4 Mol. Brom (SCH.). — Dunkelorangerothes, amorphes P — $K_2.C_{21}H_6Br_4O_7$. Cantharidenartig glänzende Nädelchen, ganz wie Eosinkalium.

Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff.

CLXI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_8$.

1. Dicarbontetracarbonsäure $C_6H_4O_8 = (CO_2H)_2.C:C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Ae ester entsteht beim Erhitzen von Natriumchlormaleïnsäureester (CONRAD, *B.* 13, $2CCl(Na)(CO_2.C_2H_5)_2 = C_2(CO_2.C_2H_5)_4 + 2NaCl$.

Aethylester $C_{14}H_{20}O_8 = C_2(CO_2.C_2H_5)_4$. Monokline Prismen. Schmelzp.: 57°. unter theilweiser Zersetzung bei 328°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Ve sich nicht direkt mit Brom (CONRAD, *B.* 14, 619).

2. Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$. *Bildung.* Findet sich, neben Uramidogly säure, im Hundeharn, nach der Fütterung mit Campher (SCHMIDEBERG, MEYER, *H.* — *Darstellung.* Der zum Syrup verdampfte Harn wird mit feuchtem Barythydrat erwä dann mit Alkohol versetzt. Den abfiltrirten Niederschlag rührt man mit viel Wasser an, setzt zum Filtrat Baryt und verdunstet im Wasserbade. Das ausgeschiedene Baryumsalz man mit H_2SO_4, neutralisirt die freien Säuren mit Ag_2O und erhält beim Verdunsten das Silbersalz der α-Camphoglykuronsäure, dann jenes der β-Säure und schliefslich das amidosäure.

1. α-Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O$. Kleine, dünne Täfelchen. in 16—20 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol und in warmem Wasser, u in Aether. Verliert das Krystallwasser oberhalb 100° und schmilzt dann bei 12 $[\alpha]_D = -32,85°$. — $Ba.C_{16}H_{22}O_8$. *Darstellung.* Durch Neutralisiren der Säure mit — Glasige Masse. Durch längeres Stehen einer Lösung wurden einmal warzige Kryst halten, mit $2H_2O$, die sich leicht in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol lösten. — Erwärmen der Säure mit Aetzbaryt entsteht ein schwerlösliches, basisches Salz. — Ag.C $+ xH_2O$. Feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure.

2. β-Camphoglykuronsäure ist die amorphe Modifikation der α-Säure. Bei li Erwärmen mit Baryt geht die α-Säure in die β-Säure über. Syrup; erstarrt nac wöchentlichem Stehen im Exsiccator zu einer spröden Masse, die bei 100° schm $Ag.C_{16}H_{23}O_8 + 3H_2O$. Krystalle; in Wasser etwas leichter löslich als das Salz der α-S

Gegen Reagenzien verhalten sich beide Modifikationen gleich. Beim Kochen dünnter Mineralsäure zerfallen sie in Campherol und Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7.C_{16}H$ $H_2O = C_{10}H_{16}O_2 + C_6H_{10}O_7$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chr liefern sie CO_2, Ameisensäure, Camphersäure, Campherol und etwas Glykuronsäu

Campherol $C_{10}H_{16}O_2$. *Darstellung.* Man kocht 1½—2 Stunden lang Camphog säure mit 5 procentiger Salzsäure und zieht das Campherol durch Schütteln mit Ae (SCHMIEDEBERG, MEYER). — Krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässrigen in unregelmäfsigen, dünnen Tafeln. Schmelzp.: 197—198°. Sublimirt vor dem Scl Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser; wird der wässrigen durch Aether entzogen. Verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Basen. Li der Oxydation Camphersäure.

Uramidocamphoglykuronsäure(?). *Bildung* und *Darstellung.* Siehe glykuronsäure. — Das neutrale Baryumsalz ist amorph, in Wasser in allen nissen löslich und auch in heifsem, wässrigem Alkohol ziemlich löslich. Erhitz mit Baryt, so entsteht ein schwer lösliches, basisches Salz. Beim Kochen mit Bary NH_3 und CO_2 abgeschieden. — Das Silbersalz ist amorph.

CLXII. Säuren $C_nH_{2n-10}O_8$.

Säuren $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_6(CO_2H)_4$.

Hydropyromellithsäure $C_6H_6(CO_2H)_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei 1—2 monatlichem Behandeln von Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$ mit Natriumamalgam, bis das aus einer Probe dargestellte Baryumsalz sich leicht in Essigsäure löst (BAEYER, *A. Spl.* 7, 38; 166, 337). Die Lösung wird mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Gemisch von amorpher Hydropyromellithsäure und krystallisirter Isohydropyromellithsäure.

Die Isohydropyromellithsäure krystallisirt in Nadeln, welche bei 120° das Krystallwasser verlieren und oberhalb 200° unter Bildung von Tetrahydrophtalsäure schmelzen. Beim Erhitzen mit (6 Thln.) Vitriolöl werden Trimellithsäure $C_9H_6O_6$, Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$ und Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ gebildet. — Die freie Säure giebt nur beim Erwärmen mit Barytwasser einen krystallinischen Niederschlag, während mit Bleizucker sofort ein unlöslicher, flockiger Niederschlag ausfällt.

Der **Methylester** wird aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten. Er bildet kurze Nadeln, die bei 156° schmelzen und unzersetzt destilliren (BAEYER).

2. **Hydroprehnitsäure** $C_{10}H_{10}O_8$ (?). *Bildung.* Bei längerem Behandeln von Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$ mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 166, 333). — Syrup; trocknet zur gummiartigen Masse ein. Leicht löslich in Wasser. Giebt beim Erhitzen mit (5 Thln.) Vitriolöl CO_2, Isophtalsäure und etwas Prehnitsäure.

3. **Hydromellophansäure** $C_{10}H_{10}O_8$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Mellophansäure $C_{10}H_6O_8$ mit Natriumamalgam (BAEYER. *A.* 166, 337).

Helianthsäure $C_{14}H_{18}O_8$. *Vorkommen.* In den entschälten Samen der Sonnenblume (LUDWIG, KROMAYER, *J.* 1859, 590). — Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in gährungsfähigen Zucker und einen violetten, sauren Farbstoff.

Säure $C_nH_{2n-12}O_8$.

Moosgerbsäure $C_{15}H_{18}O_8$ — s. Glukoside.

CLXIII. Säuren $C_nH_{2n-14}O_8$.

Säuren $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO_2H)_4$.

1. **Pyromellithsäure** $C_{10}H_6O_8 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Mellithsäure. $C_{12}H_6O_{12} = C_{10}H_6O_8 + 2CO_2$ (ERDMANN, *A.* 80, 281). — *Darstellung.* Man destillirt langsam ein Gemenge von pyromellithsaurem Natrium und Vitriolöl. — Trikline Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 264° und geht dabei in Anhydrid über (BAEYER, *A. Spl.* 7, 1). 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 14,2 Thle. wasserfreie Säure, leicht löslich in Alkohol. Giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam ein Gemenge von Hydro- und Isohydropyromellithsäure. — $Ca_2.C_{10}H_2O_8 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Erwärmen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$. — $Pb_2.C_{10}H_2O_8 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der Säure mit Bleizucker. — $Ag_4.C_{10}H_2O_8$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{14}H_{14}O_8 = (CH_3)_4.C_{10}H_2O_8$. Große Blätter. Schmelzp.: 138°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in kochendem Alkohol (BAEYER, *A.* 166, 339).

Aethylester $C_{18}H_{22}O_8 = (C_2H_5)_4.C_{10}H_2O_8$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (BAEYER). — Kurze, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 53°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_2O_4.Cl_4$. *Darstellung.* Durch längeres Erwärmen der Säure mit PCl_5 (BAEYER, *A. Spl.* 7, 36). — Krystallinisch; leicht löslich in absolutem Aether. Geht beim Kochen mit Wasser allmählich wieder in Pyromellithsäure über.

Anhydrid $C_{10}H_2O_4.O_2$. *Darstellung.* Durch Sublimation der Säure (BAEYER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 286°. Löst sich leicht in Wasser, unter Bildung von Pyromellithsäure.

α-Naphtol und Pyromellithsäure (GRABOWSKI, *B.* 6, 1065). 1. Verbindung

$C_{30}H_{18}O_8$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Naphtol mit Pyromellithsäureanhydrid (G BOWSKI, *B.* 4, 726). $C_{10}H_6O_8 + 2C_{10}H_7(OH) = C_{30}H_{18}O_8 + 2H_2O$. — Braunes Pulver; leicht löslich, mit grüner Farbe, in Kali.

2. **Verbindung** $C_{40}H_{24}O_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. Pyromellith mit 3 Mol. Naphtol auf 250°. $C_{10}H_6O_8 + 3C_{10}H_7(OH) = C_{40}H_{24}O_8 + 3H_2O$. — Ziegelro Pulver. Schmelzp.: 245°. Sehr leicht löslich in Alkalien (mit tiefgrüner Farbe), in kohol, Aether und Aceton.

3. **Verbindung** $C_{40}H_{22}O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure 3 Mol. Naphtol auf 280—300°. — Kleine, ziegelbraune Körner (aus Holzgeist). Zien schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether; löst sich in Kalilauge mit blauer Far

4. **Verbindungen** $C_{50}H_{28}O_7$. Die α- und β-Modifikation dieser Verbindung entst neben dem Körper $C_{50}H_{26}O_6$, beim Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 4 Naphtol über 300°, bis kein Wasser mehr entweicht. $C_{10}H_6O_8 + 4C_{10}H_8O = C_{50}H_{28}O_7$ ($5H_2O$. Das Produkt wird mit Aceton ausgekocht und der unlösliche Antheil in hei Phenol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zunächst der Körper $C_{50}H_{28}O_7$.

α-$C_{50}H_{28}O_7$. Sehr feine, dünne Blättchen. Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in kohol, Aether, Aceton, Benzol. Löslich in Phenol; aus der Lösung krystallisirt $2C_{50}H$ $C_6H_5(OH)$.

β-$C_{50}H_{28}O_7$. Sehr feine, kleine Nadeln. Löslichkeit wie bei α-$C_{50}H_{28}O_7$. Sch oberhalb 360°.

γ-$C_{50}H_{28}O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$, beim Erh von Pyromellithsäure mit α-Naphtol auf 300°. — Bräunliche, mikroskopische Kry Schmelzp.: 265°. In Aceton viel löslicher als die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$.

5. **Verbindung** $C_{50}H_{26}O_6$. *Bildung.* Siehe die Verbindungen α- und β-$C_{50}H_{28}O_7$ Löst sich in Phenol; aus der Lösung krystallisirt die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6.C_6H_6$ glänzenden, mikroskopischen Krystallen, die bei 260° das Phenol verlieren. Die Ve dung $C_{50}H_{26}O_6$ schmilzt unter Zersetzung weit über 360°. Unlöslich in Aether, Ac Benzol.

2. **Prehnitsäure** $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, Trim säure und Mellophansäure, beim Erhitzen eines Gemenges von Hydro- und Isohydro mellithsäure mit 4—5 Thln. Vitriolöl. $C_{10}H_{10}O_8 + 2H_2SO_4 = C_{10}H_6O_8 + 2SO_2 +$ (BAEYER, *A.* 166, 325). — *Darstellung.* Man erhitzt das Gemenge, bis etwa die Hälf Schwefelsäure abdestillirt ist, dann giebt man Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Aether wird verdunstet und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, wobei Trimesi zurückbleibt. Durch wiederholtes Abdampfen und Aufnehmen in Wasser wird alle Tri säure entfernt. Dann neutralisirt man die Säuren mit NH_3, fällt mit Bleiacetat und zerle Niederschlag durch H_2S. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung der freien Säuren kryst zunächst Prehnomalsäure $C_{10}H_8O_9$. Die Mutterlauge erhitzt man mit $BaCl_2$, lässt kurz stehen und filtrirt die gefällten Baryumsalze der Prehnitsäure und Prehnomalsäure ab. Filtrat befreit man durch H_2SO_4 vom Baryt, verdampft zur Trockne, löst den Rücks Wasser und erwärmt wieder mit $BaCl_2$, wodurch eine neue Menge der Baryumsalze gefällt Die Barytniederschläge werden endlich in verdünnter Salzsäure gelöst, durch H_2SO_4 alles B ausgefällt und die Lösung so lange mit kleinen Mengen Aether geschüttelt, bis derselbe Verdunsten nicht mehr schwer lösliche Prehnomalsäure hinterläfst. Die wässrige Lösung endlich, beim Verdunsten, Prehnitsäure, während Mellophansäure gelöst bleibt. — Sehr undeutliche Prismen, welche dem Mineral Prehnit ähnlich sehen. Verliert oberhalb das Krystallwasser und fängt bei 237°, unter Anhydridbildung, zu schmelzen an. löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung durch Aether nur langsam aufg men. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydroprehnitsäure $C_{10}H_{10}O_8$

Die freie Säure giebt mit $BaCl_2$ in der Kälte langsam, beim Erwärmen sogleich, einen tallinischen Niederschlag. Der in der Kälte erzeugte Niederschlag $Ba(C_{10}H_5O_8)_2 + 3H_2O$ aus rhombischen Prismen. Das in der Hitze gefällte Salz $Ba.C_{10}H_4O_8 + H_2O$ krystalli Nadeln. — $Pb_2.C_{10}H_2O_8$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleiacetat in kleinen, kurzen erhalten. Unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{14}H_{14}O_8 = (CH_3)_4.C_{10}H_2O_8$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 104—108°. Destillirt unzersetzt (BAEYER).

Das **Anhydrid** krystallisirt, schmilzt bei 239° und destillirt unzersetzt.

3. **Mellophansäure** $C_{10}H_6O_8$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Prehnitsäu Die Mutterlauge von der Darstellung der Prehnitsäure wird mit HCl versetzt, die gef Säuren, nach einigem Stehen, abfiltrirt und nach dem Trocknen geschmolzen. Tro Aether entzieht der geschmolzenen (und pulverisirten) Substanz Beimengungen und hi lässt Mellophansäureanhydrid (BAEYER, *A.* 166, 327). — Kleine, undeutliche Krystalle Wasser). Schmilzt bei 238° vollständig unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Wa

us der conc. wässrigen Lösung durch HCl in kurzen Prismen gefällt. Wird von namalgam in Hydromellophansäure $C_{10}H_{10}O_8$ übergeführt.

e freie Säure wird durch $BaCl_2$, selbst in der Wärme, nicht gefällt. Barytwasser erzeugt ıen voluminösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in kleine, platte Nadeln umwan- e unlöslich in heißem Wasser sind. — Mit Bleizucker entsteht ein flockiger, in Essigsäure her Niederschlag.

nhydrid. Entsteht beim Schmelzen der Säure. Die geschmolzene Masse erstarrt blumen, die nach kurzer Zeit durch Sprünge unkenntlich werden. Sehr geringe einigungen in der Mellophansäure verhindern die Bildung von Eisblumen beim Er- . Das erstarrte Anhydrid schmilzt bei 164° (BAEYER).

suläscinsäure $C_{13}H_{12}O_8$ — s. Gerbstoffe.

dotannsäure $C_{14}H_{14}O_8$ (?). *Vorkommen.* In den Blättern von Rhododendron ıeum (SCHWARZ, *J.* 1852, 685). Kann aus den Blättern durch Auskochen mit und Fällen mit Bleiacetat erhalten werden. — Bernsteingelbe Masse. Wird durch ılorid grün gefärbt. Giebt mit Zinnchlorür einen gelben Niederschlag. Scheidet rwärmen mit Mineralsäuren rothgelbes Rhodoxanthin $C_{14}H_{14}O_8$ (?) aus.

CLXIV. Säuren $C_nH_{2n-18}O_8$.

rufigallussäure (Tetrahydroellagsäure) $C_{14}H_{10}O_8$. *Bildung.* Beim Be- ı einer wässrigen, mit H_2SO_4 angesäuerten, Lösung, von Gallussäure mit $KMnO_4$ FLOEGL, *B.* 9, 135). Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether ver- , der Rückstand mit Wasser behandelt und das Ungelöste aus Alkohol umkrys- . — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Verkohlt oberhalb 180°. Sehr schwer löslich ser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in verdünnter Kalilauge mit Farbe, die an der Luft rasch in Blau und dann mit der Zeit in Gelb übergeht. lt sich beim Schmelzen mit Kali in einen isomeren Körper um. Giebt beim Glühen ıkstaub Fluoren $C_{13}H_{10}$ (OSER, BÖCKER, *J.* 1879, 684).

omere Verbindung $C_{14}H_{10}O_8$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Tetra- lagsäure mit 5 Thln. Kali (OSER, KALMANN, *M.* 2, 50). Man schmilzt, bis eine in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 einen grünlichgelben Niederschlag liefert, fällt dann ımelze mit H_2SO_4 und krystallisirt den Niederschlag aus heißem Wasser um. — hgelbe, mikroskopische Nadeln. Beginnt bei 200—220° zu sublimiren; zersetzt sich oberhalb 230°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, weniger ıer. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune, mit Eisenvitriol ivengrüne Färbung. Löst sich in überschüssiger Natronlauge mit olivengrüner die beim Schütteln mit Luft rasch karminroth wird. CO_2 ändert die Rothfärbung lurch den geringsten Säureüberschuss geht aber die karminrothe Färbung in Gelb Anwendung des Körpers $C_{14}H_{10}O_8$ als Indikator in der Alkalimetrie.) Auch Al- onate, $MgCO_3$ und $CaCO_3$ bewirken eine Rothfärbung (Bestimmung der gebundenen säure im Brunnenwasser.)

CLXV. Säure $C_nH_{2n-20}O_8$.

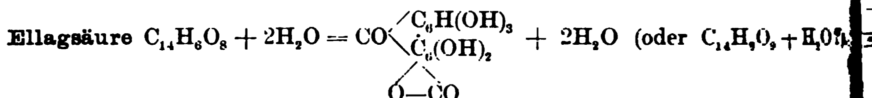
arsäure $C_{18}H_{16}O_8$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Lichenstearinsäure $C_{14}H_{24}O_3$, ndischen Moos (Cetraria islandica) (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 55, 144). — *Dar- g* — s. S. 454. Man reinigt die Säure durch Auflösen in kalter Kaliumcarbonatlösung, der Lösung mit HCl und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol. — Glänzende, ne Krystalle. Schmeckt intensiv und rein bitter. Zersetzt sich beim Schmelzen. ich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem und in Aether. sungen der Säure in Alkalien bräunen sich rasch an der Luft. — Die trockne Säure rt Ammoniakgas gemäfs der Formel $(NH_4)_2.C_{18}H_{14}O_8$. — $Pb.C_{18}H_{14}O_8$. *Darstellung.* Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiacetat. — Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich ser.

anorsäure $C_{19}H_{18}O_8$. *Vorkommen.* Findet sich, neben β-Usninsäure $C_{18}H_{18}O_7$ (?), Flechte Lecanora atra (PATERNÒ, OGLIALORO, *J.* 1877, 811). — **Darstellung.** Die

Flechte wird mit Aether erschöpft und die ausgezogenen Säuren mit Chloroform behandelt, in welchem die Atranorsäure schwer löslich ist. — Kleine Prismen (aus siedendem Chloroform). Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, etwas mehr in Benzol; wenig löslich in kaltem Chloroform, ziemlich löslich in heifsem. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien. Beim Kochen mit Anilin und Alkohol entsteht eine in gelben Nädelchen krystallisirende Verbindung, die bei 156° schmilzt.

3. β-Salylsäure $C_{21}H_{22}O_8$ — s. Salicylaldehyd.

CLXVI. Säure $C_nH_{2n-22}O_8$.



Ellagsäure $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O = CO\langle {}^{C_6H(OH)_3}_{C_6(OH)_2} + 2H_2O$ (oder $C_{14}H_8O_9 + H_2O$); $O—CO$

Vorkommen. In einigen orientalischen Bezoaren, die sich von den lithofellinsäurehaltigen Bezoaren dadurch unterscheiden, dass sie beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern verkohlen und sich dabei mit glänzenden, gelben Krystallen bedecken, während die lithofellinsäurehaltigen Bezoare beim Erhitzen leicht schmelzen (WÖHLER, MERKLEIN, *A.* 55, 129). Im Castoreum (?) (WÖHLER, *A.* 67, 361). In den Dividivi-Schoten (LÖWE, *Fr.* 14, 40) und Mirobolanen (s. Ellagengerbsäure). In der Eichenrinde (ETTI, *M.* 1, 266). In der Fichtenrinde (STROHMER, *M.* 2, 539). — *Bildung.* Die Gerbsäure der Granatwurzelrinde zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in Zucker und Ellagsäure (REMBOLD, *A.* 143, 288). Entsteht, unter verschiedenen Verhältnissen, aus Gallussäure. $2C_7H_6O_5 = C_{14}H_6O_8 + 2H_2O + H_2$. So beim Erhitzen von Gallussäure mit Arsensäure (LÖWE, *Z.* 1868, 603); bei längerem Digeriren von Gallussäure mit Wasser und Jod (GRIESSMAYER, *A.* 160, 55); beim Erwärmen von Gallussäureäthylester mit Sodalösung (ERNST, ZWENGER, *A.* 159, 32). Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise von Gallussäure, durch Schimmeln eines wässrigen Galläpfelauszuges, wird immer nebenbei Ellagsäure gebildet. Zieht man die gebildete Gallussäure mit heifsem Wasser aus, so bleibt Ellagsäure zurück. — *Darstellung.* Aus Dividivi. Die zerkleinerten Schoten werden mit kaltem Weingeist digerirt, der alkoholische Auszug verdampft und der Rückstand in Wasser gegossen. Es fällt ein Theil der Ellagsäure aus; das wässrige Filtrat hält Ellagengerbsäure, die in Ellagsäure übergeführt werden kann. Beim Abdampfen der Lösung und Uebergiefsen des Rückstandes mit Wasser wird eine neue Menge Ellagsäure abgeschieden (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 846). — Man digerirt die gepulverten Schoten einige Tage lang mit Wasser, verdampft die wässrige Lösung, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, zum Syrup und versetzt diesen mit kochendem Wasser, wobei Ellagsäure ausfällt (COBENZL, *M.* 1, 671). — Aus Gallussäure. Man erwärmt eine mit Soda versetzte wässrige Lösung von Gallussäureäthylester auf 60° (SCHIFF, *B.* 12, 1533). — Gelbliches Krystallpulver. Spec. Gew. = 1,667 bei 18° (WÖHLER, MERKLEIN). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, wenig in Alkokol, unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser nur oberhalb 100°. Die bei 120° entwässerte Säure nimmt an feuchter Luft wieder $2H_2O$ auf, die auf 200° erhitzte Säure zieht aber nur äufserst langsam Wasser an (W., M.; BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1239). Löst sich in Kalilauge mit tiefgelber Farbe; die Lösung färbt sich an der Luft tief rothgelb und scheidet schwarze Krystalle von glaukomelansaurem Kalium $K_2.C_{12}H_4O_7$ aus (W., M.). Färbt sich mit Eisenchlorid grün und dann blauschwarz. Kalk- und Barytwasser geben gelbe, rasch grün werdende Niederschläge. Uebergiefst man Ellagsäure mit salpetrige Säure haltiger Salpetersäure und giebt etwas Wasser hinzu, so entsteht eine blutrothe Lösung (charakteristische Reaktion) (GRIESSMAYER). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen die Säuren $C_{14}H_{10}O_7$, $C_{14}H_8O_8$, $C_{14}H_{10}O_9$ und zuletzt γ-Hexaoxydiphenyl $C_{12}H_4(OH)_6$ (COBENZL). Jodwasserstoffsäure ist ohne Wirkung, ebenso conc. Salzsäure bei 280°. Beim Kochen mit conc. Kalilauge wird Hexaoxydiphenylenketon $C_{13}H_8O_7$ gebildet; beim Schmelzen mit Kali entsteht β-Hexaoxydiphenyl $C_{12}H_{10}O_6$ und beim Schmelzen mit Natron wenig desselben Hexaoxydiphenyls, neben mehr γ-Hexaoxydiphenyl (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1242). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Fluoren $C_{14}H_{10}$ (REMBOLD, *B.* 8, 1494; BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 846). — $Na_2.C_{14}H_4O_8 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Ellagsäure mit Soda oder durch Lösen in Natronlauge und Fällen der Lösung mit CO_2 (W., M.). — Hellgelbes Krystallpulver, wenig löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 100° (B., G.). Das feuchte Salz färbt sich an der Luft grün. — $Na.C_{14}H_5O_8 + H_2O$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Erwärmen von Gallussäureäthylester mit Sodalösung (ERNST, ZWENGER).

tronengelb, seideglänzend. Etwas löslich in siedendem Wasser. — $K_2.C_{14}H_4O_8$ (bei 150°). skopische Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser (W., M.). — $K_3.C_{14}H_5O_9 = K_2.C_{14}H_4O_8$. *Darstellung.* Entsteht aus dem Dikaliumsalz oder auch aus der Säure durch Ueber- mit alkoholischem Kali (W., M.). — Tief citronengelbes Pulver, aus mikroskopischen en bestehend, unlöslich in Alkohol. Wird an der Luft rasch schwarzgrün und ist nach er Zeit in Dikaliumsalz und K_2CO_3 verwandelt. — $Ba_3(C_{14}H_5O_9)_2$ (bei 140°). Gelb, unlös- in heifsem Wasser (W., M.). — $Pb.C_{14}H_4O_8 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag (W., M.).

Tetracetylellagsäure $C_{22}H_{14}O_{12} = C_{14}H_2(C_2H_3O)_4O_8$. *Bildung.* Bei der Einwirkung Essigsäureanhydrid auf Ellagsäure (SCHIFF, *A.* 170, 79). — Gelbes Krystallpulver, wenig löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Durch zweitägiges Kochen von Ellagsäure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid elten BARTH und GOLDSCHMIEDT (*B.* 12, 1241) nahezu reine

Pentacetylellagsäure $C_{24}H_{16}O_{13} = C_{14}H(C_2H_3O)_5O_8$. Sie stellt ein gelbes Pulver welches von Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$. *Vorkommen.* In den Dividivi-Schoten (LÖWE, *Fr.* 40); in den Myrobolanen (LÖWE, *Fr.* 14, 44). — *Darstellung.* Man zieht Dividivi- oten wiederholt mit kaltem Weingeist aus, destillirt den Weingeist ab, vermischt den Rück- d mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit NaCl. Der Niederschlag wird mit einem isch gleicher Volume gesättigter Kochsalzlösung und Wasser behandelt und die Lösung mit äther ausgeschüttelt (LÖWE, *Fr.* 14, 36). — Bräunliche, amorphe Masse. Geht beim itzen mit Wasser auf 110° in Ellagsäure über. — $2C_{14}H_{10}O_{10}.5PbO$ (bei 100°). *Dar- llung.* Durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleiacetat.

CLXVII. Säuren $C_nH_{2n-26}O_8$.

ren $C_{20}H_{14}O_8$.

1. **Phloroglucinphtaleïnsäure** $O\langle{C_6H_2(OH)_2 \atop C_6H_2(OH)_2}\rangle C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Nicht freien Zustande bekannt. Das Anhydrid dieser Säure (Phloroglucinphta- in) $C_{20}H_{12}O_7 = O\langle{C_6H_2(OH)_2 \atop C_6H_2(OH)_2}\rangle C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ entsteht bei 6—8-stündigem Erhitzen icher Theile Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid auf 165—170°. $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_3(OH)_3 = C_{20}H_{12}O_7 + 2H_2O$ (LINK, *B.* 13, 1652). — Die trockne Reaktionsmasse wird in Natron gelöst, die Lösung mit H_2SO_4 gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Wasser gekocht und der wässrige Auszug verdunstet. Die ausgeschiedene Masse kocht man mit ol aus und krystallisirt sie dann aus Wasser um. — Wenig orangegelb gefärbte Krusten. setzt sich bei 240° ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser mit gelber, in Alkalien orangerother Farbe. Leicht löslich in heifsem Eisessig, Alkohol und Aether; unlös- in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Natron in die ure $C_{20}H_{14}O_7$ über.

2. **Hydrogalleïnsäure** $O[C_6H_2(OH)_2]_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid ser Säure, Hydrogalleïn, entsteht beim Behandeln von Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (S. 1620) t Zinkstaub und Kalilauge, in der Kälte (BUCHKA, *A.* 209, 266). Durch Erhitzen von lleïn mit Essigsäureanhydrid bildet sich Hydrogalleïntetracetat (B.).

Hydrogalleïn $C_{20}H_{12}O_7 = O[C_6H_2(OH)_2]_2C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$. Krystallinisch. Unlöslich Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, essig und Aceton. Oxydirt sich langsam an der Luft. Löst sich allmählich in Alkalien t blauer Farbe; die Lösung färbt sich bei längerem Kochen, durch Oxydation, roth. r beständig gegen Säuren.

Hydrogalleïntetracetat $C_{28}H_{20}O_{11} = C_{20}H_8(C_2H_3O_2)_4O_3$. *Bildung.* Beim Kochen n Hydrogalleïn mit Essigsäureanhydrid; beim Kochen von 1 Thl. Galleïn mit 1 Thl. triumacetat und 3—4 Thln. Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Blättchen (aus nzol; kleine Rhomboëder (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 247—248°. Löslich in Alkohol, ceton, Eisessig; unlöslich in Aether. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, verseift; enso bei längerem Kochen mit Wasser. Liefert beim Behandeln, in essigsaurer Lösung, t Brom Dibromgalleïn.

Tetrabenzoat $C_{48}H_{28}O_{11} = C_{20}H_8(C_7H_5O_2)_4O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von lleïn mit Benzoylchlorid (BUCHKA). — Feine Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 231°. slich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Wasser nicht verseift, aber leicht von lilauge.

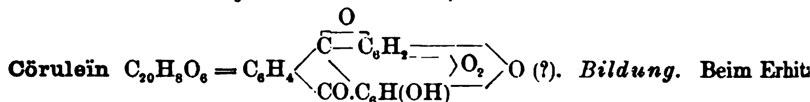
Dibromhydrogalleïntetracetat $C_{28}H_{18}Br_2O_{11} = C_{20}H_6Br_2(C_2H_3O_2)_4O_3$. *Bild* Durch Erhitzen von Dibromgalleïn mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Blättchen Eisessig). Schmelzp.: 234°.

CLXVIII. Säure $C_nH_{2n-28}O_8$.

Pyrogallinphtaleïnsäure $C_{20}H_{12}O_8$. *Bildung.* Das Anhydrid $C_{20}H_{10}O_7$ Säure entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol. $C_6H_4(CO)$ $2C_6H_3(OH)_3 + O = C_{20}H_{10}O_7 + 3H_2O$ (BAEYER, *B.* 4, 457 u. 663; BUCHKA, *A.* 209 — Durch Lösen des Anhydrids in concentrirter Pyrogallollösung und Fällen der L mit Wasser entsteht die freie Säure. Sie geht bei 180° in das Anhydrid üb

Anhydrid (Galleïn) $C_{20}H_{10}O_7 = O_2\langle{}^{C_6H_2(OH)}_{C_6H_2(OH)}\rangle O\rangle C\langle{}^{C_6H_4}_{O.CO}$. *Darstellun* erhitzt einige Stunden lang 1 Thl. Phalsäureanhydrid mit 2 Thln. Pyrogallol au bis 200°, löst die Schmelze in Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. Das durch holtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Galleïn führt man in die verbindung über, krystallisirt diese wiederholt um und zerlegt sie mit alkoholischen (BUCHKA). — Braunrothes Pulver oder kleine, metallgrüne Krystalle. Schwer lösl heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, schwer löslich in Aether, sehr leicht in A mit dunkelrother Farbe. Krystallisirt aus Alkohol mit Krystallalkohol. Unlösl $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Aceton und Eisessig. Verkohlt bei starkem Er Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure. Löst sich in kaltem V unverändert mit dunkelrother Farbe; beim Erhitzen auf 190° entsteht Cöruleïn C_{20} Löst sich in wenig Kalilauge oder Natronlauge mit rother Farbe; die Lösung hint beim Verdampfen metallgrün glänzende Krystalle. Durch überschüssiges Alka entsteht eine blaue Lösung, aus welcher Säuren (auch SO_2, welches hierbei zum mit Galleïn verbunden bleibt) wieder Galleïn fällen. Galleïn löst sich in NH_3, Ka Barytwasser mit violetter Farbe; die ammoniakalische Lösung bleibt beim Erhitzen ändert. Liefert mit Zinkstaub und Kali erst Hydrogalleïn (S. 1619) dann Gallin. von Zink und Schwefelsäure zu Gallol $C_{20}H_{12}O_7$ reducirt. Beim Erhitzen mit Essi anhydrid auf 150° entsteht Hydrogalleïntetracetat. Brom erzeugt Dibromgalleïn. beim Schmelzen mit Kali das Anhydrid eines Pyrogallolketons $O[C_6H_2(OH)_2]_2.CO$

Dibromgalleïn $C_{20}H_8Br_2O_7$. *Darstellung.* Man giefst eine Lösung von Brom essig in ein Gemisch von 1 Thl. Galleïn und 20 Thln. Eisessig (BUCHKA). — Goldgrü zende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in CHC Benzol. Löst sich in NH_3 mit dunkelvioletter, in Natron mit kornblumenblauer



Cöruleïn $C_{20}H_8O_6 = C_6H_4\langle{}^{C(O)-C_6H_2}_{CO.C_6H(OH)}\rangle O_2\rangle O$ (?). *Bildung.* Beim Erhit 1 Thl. Galleïn mit 20 Thln. Vitriolöl auf 200° und Fällen der Masse mit viel (BAEYER, *B.* 4, 556. 663). Bei der Oxydation von Cörulin (BUCHKA). — Bläulich sc Masse; nimmt beim Reiben etwas Metallglanz an. Aeufserst wenig löslich in Alkohol, Aether, leichter in Eisessig mit schmutzig grüner Farbe. Löslich in A mit grüner, in Vitriolöl mit olivenbrauner Farbe. Leicht löslich in Anilin mit blauer Farbe. Krystallisirt aus heifsem Vitriolöl in Warzen. Wird von Zinksta NH_3 in Cörulin übergeführt; mit Alkalidisulfiten entstehen in Wasser leicht Doppelverbindungen. Beim Glühen von Cöruleïn mit Zinkstaub wird Phenylan gebildet.

Triacetat $C_{26}H_{16}O_9 = C_{20}H_7(C_2H_3O_2)_3O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von C mit Essigsäureanhydrid; beim Erwärmen von Tetracetylcörulin mit $K_2Cr_2O_7$ und (BUCHKA). — Rothe Nadeln. Löslich in Aceton, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. A leicht zersetzlich; zersetzt sich schon beim Abdampfen der Lösungen auf dem Wa Liefert mit SO_2 ein farbloses Additionsprodukt, das beim Erwärmen SO_2 verliert u Triacetat regenerirt. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht ein äufserst best Reduktionsprodukt, das rasch wieder in das Triacetat übergeht.

Cörulin $C_{20}H_{12}O_6 = C_6H_4\langle{}^{C.C_6H_2(OH)_2}_{C(OH).C_6H(OH)_2}\rangle O$. *Bildung.* Bei der Redukti Cöruleïn mit Zinkstaub und Ammoniak (BAEYER). Aus Gallin und Vitriolöl, *Kälte* (BUCHKA). — Rothbraune Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Aether un

g mit gelbgrüner Fluorescenz. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Oxydirt sich der Luft sehr leicht zu Cöruleïn.

Tetracetat $C_{28}H_{20}O_{10} = C_{20}H_8(C_2H_3O_2)_4O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cöruleïn Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Feine gelbe Nädelchen (aus Eisg.). Schmelzp.: 256°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, etwas leichter in Alkohol, CCl_4, Benzol. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Geht bei gelinder Oxydation in uleïntriacetat über.

Säuren mit 9 Atomen Sauerstoff.

CLXIX. Säuren $C_nH_{2n-10}O_9$.

uren $C_{14}H_{18}O_9$.

. **Chinäthonsäure.** *Bildung.* Phenetol $C_6H_5.OC_2H_5$, einem Hunde eingegeben, geht den Harn als Chinäthonsäure über (KOSSEL, *H.* 4, 296). — *Darstellung.* Der eingedampfte Harn wird mit H_2SO_4 stark angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. — Lockere Masse (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer Aether. Linksdrehend. Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Zerfällt bei längerem Kochen mit HCl oder H_2SO_4 in zwei Produkte, von denen das eine sich in Aether löst und m Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon liefert. Geht bei 150° über $C_{28}H_{34}O_{17}$. — $K.C_{14}H_{17}O_9$. Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt wer. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Die wässrige Lösung giebt mit ytwasser einen Niederschlag, der durch CO_2 zerlegt wird. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln.

l. **Zuckervanillinsäure** — s. Glukoside.

CLXX. Säure $C_nH_{2n-12}O_9$.

hnomalsäure $C_{10}H_6O_9 = OH.C_6H(CO_2)_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Prehnitsäure s. w., beim Erhitzen von Hydro- oder Isohydromellithsäure mit Vitriolöl, namentlich an die Einwirkung nur kurze Zeit (6—8 Stunden) andauert (BAEYER, *B.* 4, 275). $H_{10}O_8 + 2H_2SO_4 = C_{10}H_6O_9 + 2SO_2 + 3H_2O$. — *Darstellung.* Siehe Prehnitsäure (S. 1616) AEYER, *A.* 166, 325). — Nadeln. Verliert bei 100° Wasser und geht in ein Anhydrid $H_{14}O_{17}$ über, das bei 210° schmilzt. Wandelt sich leicht in Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$ um: rch Erhitzen mit Vitriolöl und durch wässriges Brom. Sogar beim Erhitzen des Silberses mit Jodmethyl auf 100° entsteht Prehnitsäuremethylester. — $Ag_4.C_{10}H_4O_9$.

CLXXI. Säuren $C_nH_{2n-14}O_9$.

Callutannsäure $C_{14}H_{14}O_9$ (?). *Vorkommen.* In Calluna vulgaris (Erica vulgaris *L.*) OCHLEDER, *J.* 1852, 682). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Alkohol extrahirt, der kohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die wässrige Lösung mit Bleiker gefällt. Den Niederschlag behandelt man mit sehr verd. Essigsäure, fällt die filtrirte sung bei Siedehitze mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Bernsteingelbe asse. Giebt mit Zinnchlorid einen eigelben, in überschüssigem Zinnchlorid löslichen iederschlag. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Reducirt Silberlösung. Oxydirt h rasch in Gegenwart von Alkalien. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren rd amorphes, gelbes Calluxanthin $C_{14}H_{10}O_7$ abgeschieden, das in kaltem Wasser unlich ist, sich aber in heißem Wasser löst.

Biliansäure $C_{25}H_{36}O_9$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Cholsäure mit Chromsäuremisch oder mit $KMnO_4$ (CLÈVE, *Bl.* 35, 379, 429). — Scheidet sich aus der heißen igsauren Lösung als seifenartige Masse ab, die allmählich in rhombische Krystalle ergeht. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem und daraus in gländen Krystallen oder in amorphen Kugeln sich ausscheidend. Leicht löslich in Alkohol, r leicht in Essigsäure. Schmeckt nicht bitter. Rechtsdrehend (in alkoholischer Lösung). ebt nicht die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. — $Ca_2(C_{25}H_{33}O_9)_2 + 5H_2O$ (bei 100°). Mikros-

kopische Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_{25}H_{33}O_9)_2 + 17H_2O$. Prismen bei 100° noch $1H_2O$. — $Pb_3(C_{25}H_{33}O_9)_2$. Amorpher Niederschlag oder mikroskopische und Blättchen. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat e — $Pb.C_{25}H_{34}O_9$ (bei 100°). Hexagonale Blättchen; wird durch Fällen einer sehr schwach niakalischen Lösung der Säure mit Bleinitrat erhalten. — $Ag_3.C_{25}H_{33}O_9$. Mikrokrystall Niederschlag. — $Ag_2.C_{25}H_{34}O_9$. Nadelförmiger Niederschlag.

CLXXII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_9$.

Säuren $C_{14}H_{10}O_9$.

1. **Gallaktinsäure** $C_{14}H_{10}O_9$ (?). *Bildung.* Ist das Haupt- und Endprodukt d wirkung von Kupferoxyd und Alkali auf Milchzucker (BOEDEKER, STRUCKMANN, 267). — *Darstellung.* Man versetzt 200 g Milchzucker mit 1200 g Kupfervitriol u Natron, dass sich ein Theil des Kupferoxyds löst, und kocht. Das Filtrat wird mit H_2SO neutralisirt, das meiste Glaubersalz durch Auskrystallisiren entfernt und dann die Lö Baryumacetat von Schwefelsäure befreit. Das Filtrat vom Baryumsulfat fällt man mit B wobei der zuerst ausfallende, gefärbte Niederschlag beseitigt wird. Das gewaschene Blei dann mit H_2S zerlegt. — Gelber Syrup, in jedem Verhältniss mischbar mit Wa Alkohol; unlöslich in Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird nich durch Barytwasser, wohl aber durch überschüssiges Kalkwasser. Die freie Sä mit Eisenoxydacetat einen rothbraunen Niederschlag; sie wird durch Bleizucke — Vierbasische Säure. — $Ca_2.C_{14}H_8O_9 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der S Kalkwasser. — Flockiger Niederschlag. — $Hg_2.C_{14}H_6O_9 + 3H_2O$. Amorpher Niedersc halten aus der freien Säure und $Hg(NO_3)_2$. — $Pb_2.C_{14}H_6O_9 + 6H_2O$. Pulveriger Nie

2. **Säure** $CH(OH)\langle{}^{C_6H(OH)_3}_{C_6(OH)_3.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ellagsäure mit Natriumamalgam (COBENZL, *M.* 1, 631). — Feine Nadeln. Giebt mit Eis eine weinrothe Färbung.

CLXXIII. Säuren $C_nH_{2n-24}O_9$.

1. **Säure** $C_{19}H_{14}O_9 = C_{19}H_8(OH)_6O_3$.

Eupittonsäure $C_{25}H_{26}O_9 = C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen v galloldimethyläther mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 und alkoholischer Kalilauge auf 1 $3C_6H_3(OH)(OCH_3)_2 + C_2Cl_6 + 7KOH = C_{25}H_{26}O_9 + 6KCl + K.CHO_2 + 5H_2O$ (H *B.* 11, 1455). Beim Erhitzen eines Gemisches von Pyrogalloldimethyläther und pyrogalloldimethyläther mit etwas Natron auf 200—220°. $2C_6H_3(OH)(OCH_3$ $C_6H_2(OH)(OCH_3)_2 + 2NaOH = C_{25}H_{24}Na_2O_9 + H_6 + 2H_2O$ (HOFMANN, *B.* 1 Entsteht daher auch bei der Oxydation von hochsiedenden Buchenholz-T in denen die Pyrogallol- und Methylpyrogalloläther vorkommen (GRÄTZEL, *B.* LIEBERMANN, *B.* 9, 334). — Lange, haarfeine, orangegelbe Nadeln (aus Aethe Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Schwer löslich in kochendem, absolutem ziemlich leicht (mit brauner Farbe) in Eisessig. Löslich in Alkalien mit blau durch überschüssiges Alkali werden blaue Salze gefällt, und die Lösung wir Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in Chlormethyl und Pyrogall Erhitzen mit (2 Thln.) Wasser auf 260—270° werden Pyrogalloldimethyläthe krystallisirter Körper erhalten (HOFMANN, *B.* 12, 2221). — Zweibasische Säur

Jodür $C_{25}H_{26}O_9.J_4$. *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Eupittonsäure alkoholischer Jodlösung (HOFMANN, *B.* 12, 2220). — Braune, glänzende Prismen. Du Säuren und Alkalien wird Eupittonsäure zurück gebildet.

Das Additionsprodukt mit Brom ist sehr unbeständig.

$Na_2.C_{25}H_{24}O_9$ (bei 100°). Beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit NaO ein flockiger, blauer Niederschlag, der sich nach 24 Stunden in kleine, grüne, prismatische umwandelt. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H., *B.* 12, 1380). — $Ba.C_{25}$ 100°). Nadeln; erhalten durch Eintragen der Säure in eine ammoniakalische Lösung (H., *B.* 12, 2217).

Dimethyläther $C_{27}H_{30}O_9 = (CH_3)_2.C_{25}H_{24}O_9$. *Darstellung.* Aus dem N und Jodmethyl bei 100° (H., *B.* 12, 2219). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 2 alkoholische Lösung schmeckt bitter.

äthyläther $C_{29}H_{34}O_9 = (C_2H_5)_2.C_{25}H_{24}O_9$. Schmelzp.: 201—202° (H.).
acetat $C_{29}H_{30}O_{11} = C_{25}H_{24}(C_2H_3O)_2O_9$. *Darstellung.* Durch Kochen des Natriumsalzes säureanhydrid (HOFMANN).. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zer- bei 265°. Wird durch Alkalien leicht verseift.
m Erhitzen der freien Eupittonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht, neben iacetat, ein amorpher, in Alkohol, Aether und Eisessig löslicher Körper, weder durch Säuren, noch durch Alkalien in Eupittonsäure zurück verwandelt kann.
benzoat $C_{39}H_{34}O_{11} = C_{25}H_{24}(C_7H_5O)_2O_9$. *Darstellung.* Durch Zusammenschmelzen riumsalzes mit Benzoësäureanhydrid (H.). — Kleine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$.
t Benzoylchlorid liefert Eupittonsäure ein farbloses Krystallpulver.
iamin $C_{25}H_{31}N_3O_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Eupittonsäure mit alkoholischem iak auf 160—170° (HOFMANN, *B.* 11, 1459). $C_{25}H_{26}O_9 + 3NH_3 = C_{25}H_{31}N_3O_7$). — Breite, farblose Nadeln. Löst sich in conc. Säuren mit gelbrother Farbe, n Verdünnen blau wird. Alkalien schlagen das freie Triamin aus den sauren en nieder. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 250° in NH_3 und Eupitton- H., *B.* 12, 2222).
ure $C_{29}H_{34}O_9 = C_{19}H_8(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Ge- von Pyrogalloldiäthyläther und Methylpyrogalloldimethyläther mit Natron (HOF- *B.* 12, 1383). — Ziegelrothe, kleine Prismen, löslich in Aether. Giebt mit iak ein, schon durch Kochen mit Wasser zerlegbares, Salz. Beim Erhitzen mit uf 150—160° entsteht ein Triamin, das undeutliche Krystallflocken bildet.

umsäure $C_{20}H_{16}O_9$ — s. Rheumgerbsäure.

Säuren mit 10 Atomen Sauerstoff.

CLXXIV. Säure $C_nH_{2n-6}O_{10}$.

asäure $C_{13}H_{20}O_{10}$ (?). *Vorkommen.* Im Kraute von Ophelia chirata (HÖHN, , 771). — *Bildung.* Chiratin (s. Glukoside) zerfällt beim Erhitzen mit verd. re in Chiratogenin und Opheliasäure (HÖHN). — Gelbbrauner Syrup. Löslich in l und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung Wärme. — $3PbO.C_{13}H_{20}O_{10}$. Niederschlag.

CLXXV. Säure $C_nH_{2n-14}O_{10}$.

arsäure $C_{17}H_{20}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Flechte Parmelia scruposa (Patellaria a) (WEIGELT, *J.* 1869, 768). — *Darstellung.* Man zieht die Flechte mit Aether l krystallisirt die gewonnene Säure wiederholt aus Aether um. — Mikrokrystallinische ate. Schmeckt intensiv bitter. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, und Chloroform. Schmilzt oberhalb 100° unter Bildung von Oxalsäure und Orcin. mit sehr verd. Eisenchlorid eine hellblauviolette, mit conc. Eisenchlorid eine dunkel blaue Färbung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Baryt werden CO_2 und Oxalsäure gebildet. Die Salze sind meist unlöslich und sehr unbeständig. mmoniaksalz zersetzt sich bald unter Bildung von Orcin und Orceïn. In Baryt- löst sich die Säure mit blauvioletter Farbe; aus der Lösung wird durch HCl ellarsäure gefällt, die in Wasser leichter löslich als Patellarsäure ist und deren beständiger sind.

CLXXVI. Säure $C_nH_{2n-16}O_{10}$.

rminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Cochenille, den getrockneten, gelten Weibchen einer Schildlaus (Coccus cacti coccinelliferi (*L.*). (In Mexiko ein-

heimisch; wird in West- und Ostindien, sowie auf Java gezüchtet.) Die Männch geflügelt; die Zahl der Weibchen beträgt das 200-fache von jener der Männche Weibchen dringen mit dem Rüssel in die Pflanze ein und verharren fast regungsl werden gesammelt und durch Wärme oder Wasserdampf getödtet. Die feinste Co kommt von Mesticha in Honduras. Die wilde oder unechte Cochenille, welche wildwachsenden Cactusarten aufhält, ist ärmer an Farbstoff. — *Darstellun* wässrige Decoct der Cochenille wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag durch zerlegt, die freie Carminsäure noch zweimal durch Bleiacetat gefällt und der Bleinie das zweite Mal durch H_2S zerlegt. Die Lösung der freien Säure verdunstet Trockne, krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um, und wäscht die mit kaltem Wasser, wobei sich nur Carminsäure löst. Man verdunstet die wässrige Li Trockne und krystallisirt den Rückstand aus absol. Alkohol oder Aether um (SCHA 1864, 410). — Purpurbraune Masse, die beim Zerreiben roth wird. In jedem Ve in Wasser und Alkohol löslich, schwer in Aether. Zerfällt beim Kochen mit verd. säure in Carminroth und einen Zucker $C_6H_{10}O_5$ (S. 581). $C_{17}H_{18}O_{10} + 2H_2O =$ $+ C_6H_{10}O_5$. Beim Schmelzen von Carminsäure mit Kali entstehen Oxalsäure, l säure und Coccinin. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 130° werden Ruficocci Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$ gebildet. Von conc. Salpetersäure wird Carminsäure in Ni säure $C_6H_5(NO_2)_3O_3$ übergeführt. — Carminsäure ist eine schwache, zweibasisc Die Salze sind meist roth und wenig löslich. Das Silbersalz ist äußerst unbest zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Silber. — $Na_2.C_{17}H_{16}O_{10}$ (SCHALLER). — K $+ \frac{1}{2}H_2O$ (bei 130°). Wird durch Fällen der Säure mit alkoholischem Kali als du Masse erhalten (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 338). — $Ba.C_{17}H_{16}O_{10}$ (bei 130°). violetter Niederschlag (H., G.). — $Cu(C_{17}H_{17}O_{10})_2$ (?). Bronzefarbig (DE LA RUE, *A.*

Carminroth $C_{11}H_{12}O_7$. *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang Carm verd. Schwefelsäure, setzt dann zur Lösung $BaCO_3$, bis sie violett zu werden anfängt, filtri das Filtrat mit Bleizucker. Den Niederschlag zerlegt man mit sehr verd. Salzsäure, Filtrat durch H_2S und verdunstet es in gelinder Wärme. Der trockne Rückstand wir Wasser aufgenommen und die Lösung über H_2SO_4 verdunstet (HLASIWETZ, GRABOWS 333). — Dunkelpurpurrothe, glänzende Masse mit grünem Reflex; das Pulver is roth. Löslich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe, unlöslich in Aeth beim Schmelzen mit Kali Coccinin Geht beim Behandeln mit Natriumam mit Zn und H_2SO_4 in einen farblosen Körper über. Wird beim Erhitzen auf 200° in Ruficarmin umgewandelt. Schwache zweibasische Säure. — $K_2.C$ 130°). Wird aus der alkoholischen Lösung des Carminrothes durch überschüssiges a Kali als violetter, flockiger Niederschlag erhalten, der sich in Wasser mit tiefer Purp — $Ca.C_{11}H_{10}O_7$ (bei 130°) und $Ba.C_{11}H_{10}O_7$ (bei 130°) sind dunkelviolette, sehr Niederschläge. — $Zn(C_{11}H_{11}O_7)_2$ (bei 130°). Rothbraun. — $Zn.C_{11}H_{10}O_7$. Violetter N

Coccinin $C_{14}H_{12}O_5$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Carminsäure (od roth) mit 4—5 Thln. Kali (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 340). — Man erh Probe der Schmelze sich in Wasser mit goldbrauner Farbe löst. Dann löst man in W sättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Gelbe Blättchen (aus wässriger Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Aether. Sehr le in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe; die Lösungen absorbiren Sauerstoff grün, zuletzt purpurroth. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch E gefärbt. Die gelbe Lösung des Coccinins in Vitriol wird beim Erwärmen, oder von etwas Braunstein, indigblau. — $C_{14}H_{12}O_5.NH_3$. Entsteht beim Ueberleiten niakgas über Coccinin. Leicht löslich in Wasser; die Lösung färbt sich beim Sc Luft violett.

Ruficoccin $C_{16}H_{10}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben einem Körper C_{32}I 2—3-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Carminsäure (oder Carminroth) mit 25 Thl auf 130—140°. $C_{17}H_{18}O_{10} + O_2 = C_{16}H_{10}O_6 + CO_2 + 4H_2O$ (LIEBERMANN, Do 105). Man gießt das Produkt in Wasser und entzieht dem Niederschlage durch Alkohol das Ruficoccin; ungelöst bleibt der Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$. — Ziegelrothes Pulv löslich in warmem Wasser und Aether, leichter in Alkohol; die Lösung in eine grüngelbe Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit brauner Farbe. Bei mit Wasser, im Rohr, auf 200—215° werden orangerothe Nadeln erhalten. Vitriolöl mit violettrother Farbe. Chloracetyl wirkt bei 160° wenig ein. Be mit Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. — $Ca.C_{16}H_8O_6$. Dunkel Niederschlag, nach dem Trocknen fast schwarz.

Verbindung $C_{32}H_{20}O_{13}$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Ruficoccin. — Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in Kalilauge u mit violetter Farbe. Liefert beim Behandeln mit starker Salpetersäure Oxa

ısäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit wässrigem t auf 180° einen säureartigen Körper, der sich stark in Alkohol, Aether und ; und beim Glühen mit Zinkstaub denselben Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ liefert, cin.

ırmin $C_{16}H_{12}O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carminroth mit Wasser auf ERMANN, DORP). — Carminrothes Pulver. Unlöslich in Wasser, äufserst leicht ılkohol.

armin des Handels wird durch Kochen von Cochenille mit Wasser und filtrirten Lösung mit Alaun dargestellt. Die käufliche Waare hält meistens, ıerde, noch Kalk. — Eine ammoniakalische Lösung von Cochenille wird als benutzt.

ıbestimmung der Cochenille. 2 g Cochenille werden 1 Stunde lang mit dann noch einmal $^3/_4$ Stunden lang mit 1 l Wasser gekocht. Die filtrirten ın werden auf 2 l gebracht und je 100 ccm davon auf $^3/_4$—1 l verdünnt ndigcarmin, Säure und $KMnO_4$ titrirt, ganz ebenso wie Tannin. Als Verrial, zum Titerstellen, benutzt man eine reine Cochenille (LÖWENTHAL, *Fr.*

Säure $C_nH_{2n-18}O_{10}$

rbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ — s. S. 1619.

CLXXVII. Säure $C_nH_{2n-22}O_{10}$.

ısäure $C_{19}H_{16}O_{10} + 3H_2O$. *Vorkommen.* Kommt, wesentlich an Magnesia im Purrée vor. Dieser Stoff kommt aus Indien und soll aus Bezoaren enter sich aus dem Harne von Kameelen, Büffeln und Elephanten absetzen. st er pflanzlichen Ursprungs; er dient zur Darstellung einer gelben Malerfarbe en) (STENHOUSE, *A.* 51, 423; ERDMANN, *J. pr.* 33, 190; BAEYER, *A.* 155, 257). — *g.* Man kocht Purrée mit Wasser aus, wobei nur wenig euxanthinsaure Magnesia gelöst wird lt den Rückstand mit heifser, verdünnter Salzsäure. Die freie Euxanthinsäure wird in ıarbonat aufgenommen, das auskrystallisirte Ammoniaksalz durch HCl zerlegt und ıure aus Alkohol umkrystallisirt (ERDMANN). — Glänzende, strohgelbe Nadeln; : aus Alkohol mit $1H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in cht löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Aether. Zerfällt beim Er160—180° in CO_2, H_2O und Euxanthon; auch durch Erwärmen mit Vitriolöl Behandeln mit Salzsäure und Alkohol entsteht Euxanthon. Chlor, Brom und ıtersäure wirken substituirend. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Trithon und dann Trinitroresorcin. Euxanthinsäure reducirt FEHLING'sche Lösung dem Erwärmen mit Schwefelsäure (W. SCHMID, *A.* 93, 88). — Einbasische e Salze sind meist unlöslich; die Alkalisalze lösen sich sehr leicht in Wasser, ır durch überschüssiges Alkalicarbonat gefällt.

: ERDMANN. — $(NH_4).C_{19}H_{15}O_{10} + H_2O$. Kleine, flache, gelbe Nadeln. — $K.\bar{A} +$ g.$C_{19}H_{14}O_{10}$ (bei 130°). Ist im Purrée enthalten. Wird durch Fällen einer ammoEuxanthinsäurelösung mit Magnesiamixtur als gelbrother, gallertartiger Niederschlag r beim Stehen sich in gelbe, mikroskopische Krystallnadeln umwandelt. Kaum löshendem Wasser. — $Pb(C_{19}H_{15}O_{10})_2$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen des ılzes mit Bleinitrat. — $Pb.C_{19}H_{14}O_{10}$. Orangegelber, gelatinöser Niederschlag, erh Fällen einer alkoholischen Euxanthinsäurelösung mit Bleiacetat (STENHOUSE).

oreuxanthinsäure $C_{19}H_{14}Cl_2O_{10}$ (bei 130°). *Darstellung.* Man leitet Chlor durch suspendirte Euxanthinsäure (ERDMANN, *J. pr.* 37, 392). — Goldgelbe Schuppen ol). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Liefert beim Aufitriolöl Dichloreuxanthon. — Alle Salze sind gallertartig.

ımeuxanthinsäure $C_{19}H_{14}Br_2O_{10} + H_2O$. Sehr feine, goldgelbe Nadeln (aus Liefert mit Vitriolöl Dibromeuxanthon. Die Salze sind meist gallertartig).

euxanthinsäure $C_{19}H_{15}(NO_2)O_{10}$. *Darstellung.* Man lässt Euxanthinsäure lang mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,31) in Berührung und krystallisirt dann ıchlag aus Alkohol um (ERDMANN). — Hellgelbe, mikroskopische Blättchen.

Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol. Die Alkalisalze ł mikroskopische Krystalle, die übrigen Salze sind gelatinöse Niederschläge. — Pb.($(NO_2)O_{10}$ (bei 120°).

Euxanthon $C_{13}H_8O_4 = CO\begin{matrix}C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)\end{matrix}O$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen Euxanthinsäure (STENHOUSE) oder euxanthinsaurer Salze; beim Lösen von Eux säure in Vitriolöl oder beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Euxanthinsäure in lutem Alkohol (ERDMANN, *J. pr.* 33, 205). — *Darstellung.* Man löst Euxanthinsä Vitriolöl, wäscht das sich ausscheidende Euxanthon mit Wasser und sublimirt es (BAEYE Blassgelbe, breite Nadeln oder Blätter. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in l Krystallen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in siedendem Al Die alkoholische Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Löslich in Aetzkali u concentrirtem Ammoniak. Liefert beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon und E thonsäure. Mit HNO_3 entsteht erst Trinitroeuxanthon und dann Trinitroresorcin. von Eisenchlorid grün gefärbt (BAEYER). — Mit Natriumamalgam wird ein far flockiges Reduktionsprodukt erhalten, das sich an der Luft rasch schwarzviolett Es ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Ligroïn; löst sich mit rother Fa Alkohol und $CHCl_3$. Mit Acetylchlorid liefert es ein unlösliches, amorphes Pulv mit PCl_5 ein Chlorid (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 10, 1398). — Beim Erhitz Euxanthon mit Zinkstaub werden Benzol, Phenol, etwas Diphenyl (?) und Carbodiph gebildet.

Diacetyleuxanthon $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch von Euxanthon mit Essigsäureanhydrid (WICHELHAUS, SALZMANN). — Gelbliche Prism Benzol). Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol, $CHCl_3$,

Dichloreuxanthon $C_{13}H_6Cl_2O_4$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Dichloreu säure in Vitriolöl (ERDMANN, *(J. pr.* 37, 397). — Gelbes Pulver.

Trinitroeuxanthon $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$. *Darstellung.* Man erwärmt Euxanthon i petersäure bis stürmische Einwirkung erfolgt, entfernt dann das Feuer und bindet das schiedene Trinitroeuxanthon an NH_3 (ERDMANN). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. von Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. Die Alkalisalze werden nicht überschüssiges Alkalicarbonat gefällt. — Das Ammoniaksalz $NH_4.C_{13}H_4(NO_2)_3O$ schwazrothe Körner.

Euxanthonsäure $C_{13}H_{10}O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Sch von Euxanthon mit Kali (BAEYER, *A.* 155, 259). — Krystallisirt aus heifsem Wasse Abkühlen, in gelben Warzen, beim Abdampfen in langen, gelben Nadeln. In viel leichter löslich als Euxanthon. Die gelbe Lösung in Kali wird an der Luf dunkel. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Zerfällt beim Schmelzen in und Euxanthon; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Kochen der Säure mit amm haltigem Wasser. — $Pb_2.C_{13}H_6O_5$. Röthlichgelber Niederschlag, erhalten durch Fäl Säure mit Bleiessig.

Carbodiphenylen $C_{13}H_8O = CO\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleite Wasserstoffstrome, der Dämpfe von Euxanthon über bis zur dunklen Rothgluth er Zinkstaub (WICHELHAUS, SALZMANN). — Blendend weifse Schuppen (aus wä Alkohol). Schmelzp.: 99°; Siedep.: 310—312°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2, (Ligroïn Benzol, kaum in Wasser. Wird von Oxydationsmitteln in das Oxyd C übergeführt. Giebt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 130° ein Chlorid $C_{13}H_8Cl_4$ (? mit Wasser in HCl und Carbodiphenylenoxyd zerfällt.

Hexabromcarbodiphenylen $C_{13}H_2Br_6O$. *Bildung.* Entsteht, neben dem l bromderivat, beim Uebergiefsen von in Wasser suspendirtem Carbodiphenylen mit (W., S.). — Citronengelbe, rhombische Tafeln (aus Benzol). Schwärzt sich bei 220- ist aber bei 280° noch nicht geschmolzen.

Heptabromcarbodiphenylen $C_{13}HBr_7O$. Hellgelbe, schiefe Prismen (aus C Schmelzp.: 136°. Löslich in Aether, Benzol, CS_2, Ligroïn, wenig in Alkohol. In u. s. w. leichter löslich als das Hexabromderivat.

Carbodiphenylenoxyd $C_{13}H_8O_2 = CO(C_6H_4)_2O$ (?). *Bildung.* Beim Erwärme Carbodiphenylen mit conc. Salpetersäure oder beim Kochen mit Chamäleonlösung (Wi HAUS, SALZMANN). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Löslich in Al Aether, $CHCl_3$, Benzol und heifser Salpetersäure; wenig löslich in heifsem Wasse Ligroïn. Wird von SO_2 und Natriumamalgam nicht verändert.

Dinitrocarbodiphenylenoxyd $C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Durch Behandel Carbodiphenylen oder Carbodiphenylenoxyd mit rauchender Salpetersäure (W.

urchsichtige Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 260°. Leicht löslich in warmem l.

CLXXVIII. Säure $C_nH_{2n-40}O_{10}$.

Diresorcinphtalin $C_{32}H_{24}O_{10} + 8^1/_2H_2O = \left(\begin{matrix}(OH)_2.C_6H_3 \\ (OH)_2.C_6H_2-\end{matrix}\right)_2 \cdot CH.C_6H_4.CO_2H +$ O. *Bildung.* Beim Behandeln von Diresorcinphtaleïn $C_{32}H_{22}O_{10}$ (Anhydrid der $C_{32}H_{24}O_{11}$) mit Zinkstaub und Natronlauge (LINK, *B.* 13, 1655). — Blätter (aus r). Schmilzt bei 238° unter Zersetzung. Löst sich in Alkalien farblos auf.

Säuren mit 11 Atomen Sauerstoff.

CLXXIX. Säure $C_nH_{2n-40}O_{11}$.

$C_{32}H_{24}O_{11}$. Nicht im freien Zustande existirend.

nhydrid (Diresorcinphtaleïn) $C_{32}H_{22}O_{10} + 5^1/_2H_2O = \left(\begin{matrix}(OH)_2.C_6H_3 \\ (OH)_2.\dot{C}_6H_2-\end{matrix}\right)_2$.

$H_4 \rangle CO + 5^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von 10 Thln. Diresorcin (OH)$_4$ mit 7,5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 12 Thln. $SnCl_4$ auf 110—115° (LINK, 1654). — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schwärzt sich bei 245°, ohne zu lzen. Löst sich in Alkalien mit indigoblauer Farbe. Geht beim Behandeln mit aub und Natronlauge in die Säure $C_{32}H_{24}O_{10}$ über.

Säuren mit 12 Atomen Sauerstoff.

CLXXX. Säure $C_nH_{2n-8}O_{12}$.

säure $C_{24}H_{40}O_{12}$. *Vorkommen.* In kleiner Menge in den Kotyledonen der reifen der Rosskastanie. — *Bildung.* Entsteht, neben Propionsäure, beim Kochen von äscin mit Kalilauge, und, neben Buttersäure, beim Kochen von Aphrodäscin mit ROCHLEDER, *J.* 1862, 489; 1867, 751). $C_{27}H_{42}O_{12} + 2KHO = K.C_{24}H_{39}O_{12} + K.$ $)_2$ und $C_{52}H_{82}O_{23} + 3KHO = 2K.C_{24}H_{39}O_{12} + K.C_4H_7O_2$. — Gelatinöse Masse; wird ngerem Kochen mit absolutem Alkohol zum Theil krystallinisch. Zerfällt beim Beln mit HCl in Zucker und Teläscin. $C_{24}H_{40}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{30}O_7$. $C_{24}H_{39}O_{12}.C_{24}H_{40}O_{12}$. Seideglänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich.

CLXXXI. Säuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$.

omellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen hsäurelösung mit Natriumamalgam (BAEYER, *A. Spl.* 7, 15). Die mit Essigsäure lisirte Lösung wird mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt. ygroskopischer Syrup, der zu undeutlichen Krystallen erstarrt. Sehr leicht löslich asser und Alkohol, schwer in Aether. Schmilzt beim Erhitzen unter Wasserverlust. von Oxydationsmitteln wenig angegriffen. Wandelt sich beim Erhitzen mit Salz- in die isomere Isohydromellithsäure um. Beim Erhitzen mit (5 Thln.) Vitriolöl ichen CO_2 und SO_2, es entstehen Trimesinsäure $C_9H_6O_6$, Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$, phansäure $C_{10}H_6O_8$ und Prehnomalsäure $C_{10}H_6O_n$. — Die freie Säure giebt mit Calcetat beim Kochen einen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. — Die Alkalisalze norph, firnissartig, sehr leicht löslich in Wasser (Unterschied von Mellithsäure). — $Pb_3.C_{12}H_6O_{12}$ 0°). Amorpher Niederschlag, etwas löslich in reinem Wasser. — $Ag_3.C_{12}H_9O_{12}$. Amorpher schlag, aus dem Ammoniaksalz und $AgNO_3$. Die freie Säure wird von Silbernitrat gefällt.

Der **Aethylester** wird durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl als dickflüssiges, in Wasser unlösliches Oel erhalten. Er zersetzt sich bei der Destillation.

Isohydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von Hydromellithsäure mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure auf 180°; auch bei langem (monatlichem) Aufbewahren findet die Umwandlung in Isohydromellithsäure statt (BAEYER, *A. Spl.* 7, 43). — Ziemlich grofse, vierseitige Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, wird aus der wässrigen Lösung durch HCl gefällt. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr beständig. Bleibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 300° unverändert; ebenso beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure. Verhält sich beim Erhitzen mit Vitriol wie Hydromellithsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch werden CO_2 und Essigsäure gebildet. — $Pb_3.C_{12}H_6O_{12}$. Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{18}H_{24}O_{12} = (CH_3)_6.C_{12}H_6O_{12}$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (BAEYER). — Nadeln. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

CLXXXII. Säure $C_nH_{2n-14}O_{12}$.

Amygdalinsäure $C_{20}H_{26}O_{12}$ oder ($C_{20}H_{28}O_{13}$?). *Bildung.* Beim Kochen von Amygdalin mit Barytwasser. $C_{20}H_{27}NO_{11} + H_2O = C_{20}H_{26}O_{12} + NH_3$ (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 22, ...). — Sehr hygroskopische, zerfliefsliche, krystallinische Masse (SCHIFF, *A.* 154, 348). ... löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Behandeln mit Braunstein und verd. H_2SO_4 CO_2, Ameisensäure und Benzaldehyd. — Die Salze sind meist gummiartig. — $Ba.C_{20}H_{...}$ (bei 190°) (SCHIFF).

Tetracetylamygdalinsäure $C_{28}H_{36}O_{17} + H_2O = C_{20}H_{24}(C_2H_3O)_4O_{12} + H_2O$. *Darstellung.* Aus Amygdalinsäure und Essigsäureanhydrid bei 70—80° (SCHIFF). — Blättrige Glasmasse. Etwas löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether.

Heptacetylamygdalinsäure $C_{34}H_{42}O_{20} = C_{20}H_{21}(C_2H_3O)_7O_{13}$. *Darstellung.* Beim Kochen von Amygdalinsäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Stärkemehlartiges Pulver. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heifsem Weingeist.

CLXXXIII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_{12}$.

1. **Mellithsäure** $C_{12}H_6O_{12} = C_6(CO_2H)_6$. *Vorkommen.* An Thonerde gebunden, „Honigstein" in Braunkohlenlagern. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Kohle (SCHULZE, *B.* 4, 802 und 806) oder von Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 18.., 455) mit alkalischer Chamäleonlösung. — *Darstellung.* Man erwärmt gepulperten Honigstein mit Ammoniumcarbonat, kocht den Ueberschuss des Ammoniaksalzes weg, neutralisirt die sauer gewordene Lösung mit NH_3, filtrirt die Thonerde ab, verdunstet und krystallisirt das neutrale Ammoniaksalz um. Es wird dann mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (WÖHLER, *A.* 37, 264). — Ist die Lösung des Ammoniaksalzes sehr stark gefärbt, verdunstet man sie zur Trockne und erhitzt den Rückstand einige Stunden lang auf 120—1..°. Durch Wasser wird dann farbloses (saures) Ammoniaksalz ausgezogen (CLAUS, *B.* 10, 560). Der Bleiniederschlag fällt leicht ammoniakhaltig aus. Es ist daher gerathener das Ammoniaksalz durch Kochen mit Baryt zu zerlegen und dann das Baryumsalz mit H_2SO_4 zu behandeln (ERDMANN, MARCHAND). Oder man giefst das Ammoniaksalz in überschüssige, kochende Silberlösung und zerlegt den Niederschlag durch HCl (SCHWARZ, *A.* 66, 47). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Sehr beständig; löst sich unzersetzt in kochendem Vitriolöl. Wird von Chlor, Brom, conc. Salperlsäure und Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$ und bei starkem Erhitzen mit Glycerin in CO_2 und Trimesinsäure $C_9H_6O_6$. Wird beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 und Benzol gespalten. $C_{12}H_6O_{12} = C_6H_6 + 6CO_2$ (BAEYER, *A. Spl.* 7, 5). Wird von Natriumamalgam in Hydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ übergeführt. Bei der Elektrolyse von wässriger Mellithsäurelösung werden nur CO_2, Wasserstoff, Sauerstoff und sehr wenig CO erhalten (BUNGE, *Ж.* 12, 421).

Obgleich in der Mellithsäure alle Carboxyle an tertiär gebundenem Kohlenstoff sich befinden, ist doch die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung bei dieser Säure eine sehr bedeutende (für Isobutylalkohol = 49,19). Wahrscheinlich erklärt sich dies aus der gröfseren Basicität der Säure (MENSCHUTKIN, *Ж.* 13, 533).

Salze: ERDMANN, MARCHAND, *A.* 68, 327; KARMRODT, *A.* 81, 164. — $(NH_4)_6.C_{12}O_{12}$ $+ 9H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHWARZ, *A.* 66, 47). Verliert schon beim Kochen mit Wasser

moniak. Beim Erhitzen des trocknen Salzes werden Paramid und Euchronsäure gebildet. —)$_2$.$C_{12}H_4O_{12}$ + $4H_2O$. Rhombische Krystalle (E., M.). — $Na_6.C_{12}O_{12}$ + $12H_2O$ und $18H_2O$ M.). — $K_6.C_{12}O_{12}$ + $9H_2O$. Rhombische Krystalle (E., M.). — $K_3.C_{12}H_3O_{12}$ + $6H_2O$. Große m (WÖHLER). — $K_3.C_{12}H_3O_{12}.KNO_3$. Unsymmetrische, sechsseitige Säulen, sehr schwer löslich Wasser (WÖHLER). — $Mg_3.C_{12}O_{12}$ + $18H_2O$ und + $21H_2O$ (K.). — $Mg_2(NH_4)_2.C_{12}O_{12}$ + $_2O$ (CLAUS). — $Ba_3.C_{12}O_{12}$ + $3H_2O$ (SCHWARZ). Bildet, nach dem Trocknen, eine silberende, blätterige Masse; wenig löslich in Wasser. — $Zn_3.C_{12}O_{12}$ + $15H_2O$. Krystallpulver; altem Wasser löslicher als in Wasser von 55—60°; wird aus der wässrigen Lösung durch hol gefällt und hält dann nur $9H_2O$ (K.). — $Hg_3.C_{12}O_{12}$ + $6H_2O$. Niederschlag. — $C_{12}O_{12}$ + $6H_2O$. Feinkörniger Niederschlag (K.). — $Al_2.C_{12}O_{12}$ + $18H_2O$. Findet sich rlich als „Honigstein". Tetragonale Krystalle. — $Pb_3.C_{12}O_{12}$ + $3H_2O$ (bei 100°). Pulveriger erschlag. — $Mn_3.C_{12}O_{12}$ + $18H_2O$. Krystallpulver; in kaltem Wasser löslicher als in heißem — $Fe_3.C_{12}O_{12}.3FeO$ + $9H_2O$ (K.). — $Co_3.C_{12}O_{12}$ + $18H_2O$ (K.). — $Ni_3.C_{12}O_{12}$ + $24H_2O$ — $Cu_3.C_{12}O_{12}$ + $12H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der Säure mit Kupferacetat in der Hitze E.). — Flockiger Niederschlag, der beim Auswaschen krystallinisch wird. — $Cu_2.C_{12}H_2O_{12}$ $2H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der Säure mit Kupferacetat in der Kälte (E., M.). — $NH_4)_2.C_{12}O_{12}$ + $12H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $CuSO_4$ (E., — $Ag_6.C_{12}O_{12}$. Pulveriger, mikrokrystallinischer Niederschlag. Das reine Salz zersetzt sich oberhalb 130°; beim Erhitzen im Wasserstoffstrome geht es aber schon bei 100° in Silberbalsalz über (WÖHLER, *A.* 30, 1). — $Pd_3.C_{12}O_{12}.12NH_3$ + $6H_2O$. Farblose, rhombische men (K.).

Anilinsalz $5C_6H_7N.C_{12}H_6O_{12}$ (?). Blättchen (K.).

Methylester $C_{18}H_{18}O_{12} = (CH_3)_6.C_{12}O_{12}$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und hyljodid (KRAUT, *J.* 1862, 281). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 187° (KRAUT, SE, *A.* 177, 273).

Aethylester $C_{24}H_{30}O_{12} = (C_2H_5)_6.C_{12}O_{12}$. Rautenförmige Krystalle. Schmelzp.: —73° (KRAUT, BUSSE). Liefert beim Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 175° mellithes Ammoniak. Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entstehen in Wasser unlösliche stalle $C_{48}H_{36}N_6O_6$ (?) = $C_{12}H_6O_{12}$ + $6C_6H_7N$—$6H_2O$.

Isoamylester $C_{42}H_{66}O_{12} = (C_5H_{11})_6.C_{12}O_{12}$. Nicht erstarrendes Oel (KRAUT).

Mellithsäurechlorid $C_{12}O_6.Cl_6$. *Bildung.* Bei längerem Digeriren von Mellithe mit überschüssigem Phosphorchlorid PCl_5 (BAEYER, *A. Spl.* 7, 13). — Glasglänzende, matische Krystalle (aus Aether oder Benzol). Schmelzp.: 190° (CLAUS, *B.* 10, 561). limirt bei 240° in Blättchen. Leicht löslich in Aether. Zersetzt sich beim Kochen Wasser langsam in HCl und Mellithsäure.

Ein **Oxychlorid** $C_{12}O_8Cl_2$ kann gleichfalls durch Einwirkung von PCl_5 auf Mellithe erhalten werden (CLAUS).

Paramid $C_{12}H_3N_3O_6 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH\right)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben euchronsaurem moniak, beim Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak auf 150—160°, so lange noch entweicht (WÖHLER, *A.* 37, 268). Durch kaltes Wasser wird das Euchronsäuresalz ezogen. — Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Königswasser. Löst sich unzer- in Vitriolöl. Wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in saures mellithes Ammoniak um. $C_{12}H_3N_3O_6 + 6H_2O = C_{12}H_6O_{12} + 3NH_3$. — $Ag_3.C_{12}N_3O_6.3NH_3$. *stellung.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Paramidlösung mit $Ag.NO_3$. — Voluminöser erschlag; wandelt sich beim Trocknen in gelbe Stücke um.

Paramidsäure $C_{12}H_5N_3O_7 = CO_2H.C_6\left<\begin{matrix}(C_2O_2.NH)_2\\CO.NH_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bildet sich wenn Lösung von Paramid in kaltem Ammoniak sofort mit HCl gefällt wird (SCHWARZ, 36, 53). — Krystallpulver, wenig löslich in heißem Wasser. Löslich in NH_3, geht beim Erwärmen damit sofort in mellithsaures Ammoniak über.

Euchronsäure $C_{12}H_4N_2O_8 + 2H_2O = (CO_2H)_2.C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH\right)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* ne Paramid (WÖHLER). $C_{12}H_6O_{12} + 2NH_3 = C_{12}H_4N_2O_8 + 4H_2O$. — *Darstellung.* rohe Gemenge von Param und euchronsaurem Ammoniak wird wiederholt mit wenig Wasser 30—40° digerirt und die Lösung sofort in Salzsäure gegossen. Den Niederschlag krystallisirt aus verdünnter Salz- oder Salpetersäure um (SCHWARZ). — Vierseitige Prismen. Sehr wer löslich in Wasser. Schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung. Reagirt stark sauer. ht beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in saures mellithsaures Ammoniak über. Zink, eine wässrige Euchronsäurelösung getaucht, bedeckt sich mit tiefblauem Euchron (emdliche und charakteristische Reaktion). — $(NH_4)_2.C_{12}H_2N_2O_8$. — $NH_4.C_{12}H_3N_2O_8$ (?). leicht ist die Paramidsäure nur saures euchronsaures Ammoniak. — $Pb.C_{12}H_2N_2O_8 + 4H_2O$. *stellung.* Durch Fällen einer heißen Lösung der Säure mit Bleiacetat. — Krystallpulver.

Niederschlag. Verliert bei 160° $3H_2O$, den Rest bei 200°. — $Ag_4.C_{12}N_2O_8 + H_2O$. I schwefelgelber, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$. — löslich in Ammoniak. Hält bei 150° noch $1H_2O$.

Euchron. *Bildung.* Der blaue Körper, welcher sich auf dem Zink niedersch wenn dieses Metall in wässrige Euchronsäurelösung gebracht wird, lässt sich d Eintauchen in sehr verdünnte Salzsäure ablösen. Er ist nach dem Trocknen sch wird aber beim gelindesten Erwärmen weifs und ist dann in Euchronsäure umgewa In Alkalien löst er sich mit tiefer Purpurfarbe; durch Schütteln mit Luft wir Lösung sofort farblos (WÖHLER, *A.* 37, 275; vrgl. SCHWARZ, *A.* 66, 54).

2. Jervasäure $C_{14}H_{10}O_{12} + 2H_2O$. *Vorkommen.* Im Wurzelstock von Ver album (WEPPEN, *J.* 1873, 856). — *Darstellung.* Der wässrige Auszug der Wurzel stark concentrirt, mit Bleiacetat versetzt, der Niederschlag nach 14 Tagen abfiltrirt, mit säure gewaschen und dann mit H_2S zerlegt. — Krystallinisch. Schwer löslich in k Wasser, Alkohol und Aether; unlöslich in Benzol, CS_2, Ligroïn. — $Na_4.C_{14}H_6O_{12}$ + — $K_4.C_{14}H_6O_{12} + 2H_2O$. — $Ca_2.C_{14}H_6O_{12} + 6H_2O$. — $Sr_2.C_{14}H_6O_{12} + H_2O$. — $Ba_2.C_{14}$ — $Hg_4.C_{14}H_6O_{12} + 4H_2O$. — $Ag_2.C_{14}H_8O_{12} + 2H_2O$. — $Ag_4.C_{14}H_6O_{12}$.

CLXXXIV. Säure $C_nH_{2n-20}O_{12}$.

Luteïnsäure $C_{20}H_{20}O_{12}$ (?). *Vorkommen.* In den Blüthen von Euphorbia Cyp *L.* (HÖHN, *J.* 1870, 872). — *Darstellung.* Die Blüthen werden mit Alkohol von 60° zogen, der Alkohol gröſstentheils abdestillirt. der Rückstand mit Bleiessig gefällt und der schlag durch H_2S zerlegt. Die freie Säure wird mit Aether gewaschen und wiederholt aus haltigem Wasser umkrystallisirt, — Feine gelbe Nädelchen; sublimirt bei 220° in Flocken. Schmelzp.: 273—274°. Löslich in 11000 Thln. kaltem und in 3400 siedendem Wasser; in 23,7 Thln. kaltem, absolutem Alkohol und in 272 Thln. Reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung, Silber- und Quecksilberoxydul Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Liefert Schmelzen mit Kali Protokatechusäure Bleibt beim Kochen mit verd. Schwef unverändert.

Säuren mit 13 Atomen Sauerstoff.

Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$ — s. Jalapin (Glukoside).

Granatgerbsäure $C_{20}H_{16}O_{13}$ — s. Glukoside.

Hopfengerbsäure $C_{25}H_{24}O_{13}$ — s. Glukoside.

Thujetsäure $C_{28}H_{22}O_{13}$ — s. Thujetin (Glukoside).

Säure mit 14 Atomen Sauerstoff.

Rheumgerbsäure $C_{26}H_{26}O_{14}$ — s. Glukoside.

CLXXXV. Säure mit 16 Atomen Sauerstoff.

Carmufelsäure $C_{12}H_{20}O_{16}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Oxalsäure, bei der Einwi von Salpetersäure auf den wässrigen Auszug von Gewürznelken (MUSPRATT, DA *J.* 1851, 431). — Krystalle.

Säuren mit 17 Atomen Sauerstoff.

Tampicinsäure $C_{34}H_{60}O_{17}$ — s. Glukoside.

Paracotoïnsäure $C_{19}H_{14}O_{17}$ — s. Cotoïn.

Säure mit 18 Atomen Sauerstoff.

pethinsäure $C_{34}H_{60}O_{18}$ — s. Glukoside.

Säure mit 23 Atomen Sauerstoff.

ycarboxylsäure $C_{10}H_{26}O_{23}$ (?) — s. S. 665.

CLXXXVI. Einzelne Säuren.

Agaricinsäure. *Vorkommen.* Im Lärchenschwamm (Boletus laricis) Fleury, *Z.* 1870, 2). — *Darstellung.* Absoluter Aether zieht aus dem gepulverten und getrockneten Schwamm aricinsäure und ein Harz aus, das sich in Alkohol, $CHCl_3$ und Essigsäure löst, aber nicht CS_2 und Benzol. — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 145,7°; verliert in etwas höherer mperatur Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in $CHCl_3$, sehr wenig in ther und Essigsäure und noch weniger in CS_2 und Benzol. Verflüchtigt sich mit Alholdämpfen. — Das Natronsalz wird durch Alkohol in Flocken gefällt, die sich nach Stunden in lange Nadeln umwandeln. Es giebt mit den Metallsalzen meist krystalische Niederschläge.

Atractylsäure $C_{30}H_{54}S_2O_{18}$. *Vorkommen.* An Kali gebunden in der Wurzel von ractylis gummifera (Lefranc, *Z.* 1869, 94). — *Darstellung.* Die gepulverte Wurzel wird Wasser ausgezogen, der wässrige Auszug zum Syrup verdunstet und dieser mit Alkohol von %, behandelt. Aus dem Alkohol krystallisirt das Kaliumsalz, welches man durch Umkryslisiren aus Alkohol (von 56°) reinigt. — Die freie Säure ist sehr löslich in Wasser. Sie ird durch basisches Bleiacetat gefällt. Durch Kali wird sie gespalten; es entsteht erst Atractylsäure und Valeriansäure: $C_{30}H_{51}K_3S_2O_{18} + 2KHO = C_{20}H_{35}K_3S_2O_{16}$ (β-Atractylsäure $+ 2C_5H_9O_2.K$ (Valeriansäure), und dann wird die β-Atractylsäure weiter zerlegt in tractylin und Schwefelsäure: $C_{20}H_{38}S_2O_{16} = 2H_2O + C_{20}H_{30}O_6 + 2H_2SO_4$. — $K_3.C_{30}H_{51}S_2O_{18}$. ame, prismatische Nadeln. Löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol. Schmeckt bitter. inksdrehend.

Atractylin $C_{20}H_{30}O_6$. Gummiartig; süfs schmeckend. Löslich in Wasser und Alohol, nicht in Aether. Reagirt schwach sauer. Bildet mit Alkalien und Erden in Wasser sliche, unbeständige Verbindungen. Wird von verdünnter Kalilauge in Atractyligenin und einen zuckerartigen Körper gespalten (Lefranc, *J.* 1873, 846).

Düngersäure $C_{30}H_{30}N_2O_{11}$. *Vorkommen.* Im gegohrenen Dünger (Thénard, *J.* 1857, 31). — *Darstellung.* Wird aus dem wässrigen Auszug des Düngers durch Fällen mit HCl rgestellt. — Schwarze, der Steinkohle ähnliche Masse. Unlöslich in Wasser, äufserst wenig löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit den Alkalien lösliche, mit den übrigen asen unlösliche, schwarze Salze.

Nartheciumsäure. *Vorkommen.* In Narthecium ossifragum *Huds.* (Walz, *J.* 1860, 45). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit natronhaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug it Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der letztere Niederschlag wird mit (Wasser und) S zerlegt, die Lösung zum Syrup verdunstet und dann mit Aether ausgeschüttelt. — Krysllnadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Salze der Alkalien und Erden nd amorph, in Wasser leicht löslich. Alle anderen Salze sind unlöslich.

Phyllinsäure $C_{36}H_{64}O_8$ (?). *Vorkommen.* In den Blättern des Kirschlorbeers (und derer Rosaceen) (Bougarel, *Bl.* 28, 148). — *Darstellung.* Die Blätter werden mit Alkohol gezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man verdunstet n Aether und erwärmt den Rückstand mit verdünnter, wässriger Kalilauge. Die Lösung scheidet im Concentriren das Kaliumsalz ab, das man durch Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit alilauge reinigt. — Die freie Säure ist harzig. — Das Ammoniak- und Natriumsalz ystallisiren. Das Kaliumsalz bildet Nadeln, die sich schwer in Wasser und gar nicht in nc. Kalilauge lösen.

Phytolaccsäure. *Vorkommen.* Findet sich, an Kali gebunden, in den Früchten von

stoff entsteht die Verbindung C_7H_6S. Bittermandelöl verbindet sich mit wässr Ammoniak zu Hydrobenzamid $(C_7H_6)_3N_2$. Mit Schwefelammonium entstehen Thiob aldin $C_{21}H_{19}NS_2$ und der Körper C_7H_6S. Mit Ammoniak und CS_2 entsteht thioca aminsaures Dibenzylidenammonium $CS_2(NH_2).N(C_7H_6)_2$. Bittermandelöl bindet sich mit Alkoholbasen und Säureamiden unter Wasseraustritt. Bitterman verbindet sich mit ein- und mehratomigen Alkoholen, mit Haloïdsäuren (HJ, HCN) mit den Anhydriden organischer Säuren. — Bittermandelöl verbindet sich, in Gegen von wasserentziehenden Mitteln, mit Ketonen. So entsteht aus Bittermandelöl, Aceton Essigsäureanhydrid, bei 160—170°, das Keton $C_8H_7.CO.CH_3$. Aus Bittermandelöl, A und HCl oder H_2SO_4 erhält man das Keton $(C_8H_7)_2.CO$. Noch leichter erfolgt diese densation in Gegenwart von Natronlauge. Je nach der Menge des angewandten aldehyds bilden sich die Ketone $C_{10}H_{10}O$ und $C_{17}H_{14}O.C_7H_6O + C_3H_6O = C_{10}H_{10}O +$ und $2C_7H_6O + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O + 2H_2O$. In diesen und ähnlichen Fällen vert sich der Sauerstoff des Benzaldehyds mit dem Wasserstoff von CH_3 (oder CH_2), w gesetzt, daſs diese Gruppen CH_3 (oder CH_2) direkt mit CO verbunden sind. verbindet sich Bittermandelöl nur einmal mit Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ (weil hi ein Methyl vorhanden ist), aber zweimal mit Aceton $CH_3.CO.CH_3$. — Mit Bla und verdünnter Salzsäure entsteht aus Bittermandelöl Mandelsäure $C_8H_8O_3$. Phos säureanhydrid bewirkt die Bildung eines Harzes, welches beim Schmelzen mit kali p-Oxybenzoësäure liefert (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 139, 86). Mit SO_3 wird eine säure $C_7H_6SO_4$ gebildet (MITSCHERLICH). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid und Homologen entstehen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$. Diese Säuren werden auch g wenn man Bittermandelöl mit den Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und dem N salz derselben Säure erhitzt.

Additionsprodukte des Bittermandelöls.

$C_7H_6O.BFl_3$. *Bildung.* Fluorbor verbindet sich mit Benzaldehyd, bei der Siedetem von Letzterem (LANDOLPH, *J.* 1878, 621). — Hexagonale Nadeln. Zerfällt bei 24-st Erhitzen auf 250° in CO, CO_2, Acetylen, BFl_3 und eine schwarze Masse, aus der Wa zoësäure und Borsäure auszieht.

$C_7H_6O + 1^1/_2CaCl_2$ (?). Gepulvertes Chlorcalcium löst sich unter Wärmeentwick Bittermandelöl. Die Verbindung krystallisirt und ist leicht zersetzbar (EKMANN, *A.* 11

Bittermandelöl und Zinnchlorid bilden eine krystallisirte Verbindung (LEWY 37, 480).

Bittermandelöl und Alkalidisulfite. $C_7H_6O + (NH_4.H)SO_3 + H_2O$. *Bildu* Versetzen einer Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol mit einer eben solchen von SO_2 (OTTO, *A.* 112, 305). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alko gar nicht in Aether. — Bei der direkten Einwirkung von Ammoniumdisulfit auf Bitterm vermochte BERTAGNINI (*A.* 85, 188) keine krystallisirte Verbindung zu erhalten. — $NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Verdünnte Säuren sind in der Kälte ohne W Alkalien oder Alkalicarbonate bewirken aber Spaltung in die Bestandtheile (BERTAGNIN $1H_2O$ (OTTO). — $C_7H_6O.KHSO_3$. Blättchen (B.). — $2C_7H_6O + Ba(HSO_3)_2 + 2H_2O$. *Dars* Aus dem Ammonium- oder Natriumsalz und $BaCl_2$ (OTTO).

Verbindung mit Anilindisulfit $2C_7H_6O + 2C_6H_7N + SO_2$. Lange Nadeln; l warmem Wasser (SCHIFF, *A.* 140, 130). Sehr beständig (SCHIFF, *A.* 210, 128).

Verbindung mit p-Toluidinsulfit $2C_7H_6O + 2C_7H_9N + SO_2$ (SCHIFF).

Benzaldehydoxyjodid $C_{21}H_{18}J_4O$. *Bildung.* Bittermandelöl absorbi wasserstoffgas unter Erwärmen. Es bilden sich zwei Schichten. Die untere w kaltem Wasser und Natriumdisulfit gewaschen, wobei sie krystallinisch erstarrt (G CARTMELL, *A.* 112, 20). $3C_7H_6O + 4HJ = C_{21}H_{18}J_4O + 2H_2O$. — Rhombische Schmelzp.: 28°. Riecht nach Kresse. Die Dämpfe reizen Augen und Nase b Thränen. Unlöslich in Wasser. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. löslich in Alkohol und Aether. Wässrige Alkalien sind ohne Wirkung; alko Kali bewirkt aber Zerlegung, namentlich in der Wärme. Zersetzt sich beim für sich nicht viel oberhalb 100°.

Bittermandelöl absorbirt nur wenig Salzsäuregas (GEUTHER, CARTMELL).

Bittermandelölsulfonsäure $C_7H_5O.(SO_3H)$. *Bildung.* Aus Bittermand Schwefelsäureanhydrid (ENGELHARDT, *J.* 1864, 350). — $Mg(C_7H_5SO_4)_2$ (bei 170°). Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 170°). Warzen.

Bittermandelöl und Blausäure. 1. **Mandelsäurenitril** $C_8H_7NO = C_7H_6O$ $C_6H_5.CH(OH).CN$. *Bildung.* Beim Verdampfen einer Mischung von blausäure Bittermandelöl mit Salzsäure unter 100° (VÖLKEL, *A.* 52, 361). — *Darstellung.* gieſst etwas mehr als 1 Mol. mit Wasser angefeuchtetes, reines Cyankalium mit Bitterman

hlich (1 Mol.) rauchende Salzsäure hinzu (SPIEGEL, *B.* 14, 249). — Gelbes Oel. = 1,124. Erstarrt bei —10° (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1967). Unlös-sser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 170° in Blausäure und Bitter-ınd beim Abdampfen mit Salzsäure in Salmiak und Mandelsäure. Liefert beim ııt rauchender Salzsäure Phenylchloressigsäure $C_8H_7ClO_2$. Verbindet sich mit H_3, in der Kälte, zu Phenylamidoessigsäurenitril $C_6H_5CH(NH_2).CN$. Verbindet ethylamin zum Nitril der Phenylmethylamidoessigsäure.

ındung $C_{15}H_{13}NO_2 = 2C_7H_6O.CNH = C_6H_5.CH(OH).CO.N : CH.C_6H_5$. *Bil-*m Einleiten von Chlor in blausäurehaltiges Bittermandelöl (LIEBIG, WINKLER, . 17, 288); aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und rauchender Schwefel-'RENT, *Berz. Jahr.* 18, 362). — *Darstellung.* Man vermischt 1 Vol. blausäure-ttermandelöls mit 3—4 Vol. Salzsäure (bei +8° gesättigt), lässt 2 Stunden stehen, nn unter Abkühlen und filtrirt, nach 24-stündigem Stehen, die Krystalle ab. Dieselben kaltem Wasser und Alkohol gewaschen (ZININ, *Z.* 1868, 709). — Krystalle. Schmelzp.: m löslich in kochendem Wasser. Löslich in 1360 Thln. Alkohol (Z.). Leichter Eisessig. Löslich in festen Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Beim t Kali entweicht Ammoniak. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser (oder Alkohol) att in Bittermandelöl und Mandelsäureamid. $C_{15}H_{13}NO_2 + H_2O = C_7H_6O +$)H).CO.NH_2 (Z.).

ındung (Benzimid) $C_{28}H_{18}N_2O_2$. *Bildung.* Man versetzt 1 Vol. Bitter-nit ¹/₄ Vol. fast wasserfreier Blausäure und gießt das Gemenge in das gleiche oncentrirter, alkoholischer Kalilösung, die mit 6 Thln. Weingeist verdünnt ist. mt gelinde, lässt einige Zeit stehen und kocht dann das Produkt mit Wasser ystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. Entsteht auch als Nebenprodukt bei ng von Benzoïn aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und alkoholischem Kali 34, 188). Früher von LAURENT beobachtet (*Berz. Jahresb.* 16, 246; GERHARDT, *J.* 1850, 488; vrgl. GREGORY, *A.* 54, 372). $3C_7H_6O + 2CNH = C_{28}H_{18}N_2O_2 +$ 'lockige Masse. Unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. Ziemlich schwer Alkohol und Aether. Schmelzp.: 167° (LAURENT). Zerfällt beim Kochen mit n NH_4Cl und Bittermandelöl. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 160—180° in Bittermandelöl und ein Mandelsäureamid $C_{16}H_{18}N_2O_4.C_{28}H_{18}N_2O_2 +$ $_7H_6O + C_{16}H_{18}N_2O_4$ und $C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O = 2C_8H_9O_2 + 2NH_3$ (ZININ,

benzylidenbenzoat $C_{14}H_{11}ClO_2 = C_7H_5O_2.CHCl.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, zoylchlorid, bei der Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl (LAURENT, GER-1850, 489). — Blätter. Zerfällt beim Erhitzen in Benzoylchlorid und Bitter-Kaltes Wasser ist ohne Wirkung, beim Kochen mit Wasser tritt aber Spaltung ındelöl, HCl und Benzoësäure ein.

benzylidenbenzoat $C_{14}H_{11}BrO_2 = C_7H_5O_2.CHBr.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der ; von Brom auf Bittermandelöl (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 266). Lässt sich stellen durch Zusammenbringen von Bittermandelöl mit Benzoylbromid (CLAI-, 2475). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 69—70°. Zerfällt bei der Destillation ındelöl und Benzoylbromid. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eis-ig in Ligroïn. Zerfällt beim Aufbewahren leicht in Bittermandelöl und mid.

oniakderivate des Bittermandelöls.

obenzamid $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5.CH)_3N_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von auf reines Bittermandelöl (LAURENT, *A.* 21, 130), auf Benzylidenacetat $O_2)_2$ (WICKE, *A.* 102, 368) oder auf Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (ENGELHARDT,). — *Darstellung.* Man übergieſst blausäurefreies Bittermandelöl mit wässrigem wäscht die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser und Aether und sie aus Alkohol um. Erwärmen des Gemenges beschleunigt die Bildung der Ver-OCHLEDER). — Groſse Krystalle werden erhalten, wenn man Bittermandelöl mit dem lumen Aether und conc. wässrigem Ammoniak mischt und längere Zeit stehen lässt *A.* 112, 175). — Rhombenoktaëder. Schmelzp.: 110° (LAURENT). Unlöslich in cht löslich in Alkohol. Schmeckt schwach süſs. Geht bei mehrstündigem Er-120—130° in das isomere Amarin über. Bei der trocknen Destillation ent-hin. Zerfällt bei längerem Kochen mit Alkohol in Ammoniak und Bitter-Dieselbe Zerlegung findet, schon in der Kälte, durch Mineralsäuren statt. Mit sserstoff entsteht C_7H_6S. Beim Kochen mit wässrigem Kali geht Hydro-in Amarin über; beim Kochen mit alkoholischem Kali wird nur [illegible] mandelöl entwickelt. Beim Schmelzen mit festem Aetzkali entst[illegible] ıs Benzoësäure (RAU, *B.* 14, 444; vrgl. ROCHLEDER, *A.* 41, [illegible]

Hydrobenzamid nimmt direkt (2 At.) Chlor auf. Es verbindet sich mit 2 Mol. wa freier Blausäure zu einem Diimidodinitril $C_{21}H_{18}N_2.2HCN$ (S. 1639). Versetzt man ätherische Lösung von Hydrobenzamid blos mit 1 Mol. HCN, leitet HCl ein und k das gefällte Produkt mit Salzsäure, so entsteht ein Salz $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$. Hydrobenz verbindet sich mit Jodäthyl. Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von Hydrobenz in absolutem Alkohol wird das Bittermandelöldoppelsalz $C_7H_6O.(NH_4)HSO_3$ ausge während Benzylidendiäthyläther $C_7H_6(OC_2H_5)_2$ gelöst bleibt (OTTO, *A.* 112, 305).

Hydrobenzamid und Salzsäure. Trocknes Hydrobenzamid absorbirt Salzs gas unter Wärmeentwickelung. Hierbei tritt Zersetzung ein und es verflüchtigt sich l sam eine stickstofffreie, organische Substanz. Behandelt man das Produkt mit Wa so zerfällt es in Salmiak und Bittermandelöl. Von absolutem Alkohol wird es in miak und Benzylidenäthyläther zerlegt (EKMANN, *A.* 112, 151; vrgl. LIEKE, *A.* 112,

Erhitzt man das mit HCl gesättigte Hydrobenzamid auf 160—230°, so destil Benzonitril und Benzylchlorid über. Der Rückstand hinterlässt, beim Behandeln mit h Alkohol, ein Gemenge der beiden isomeren Basen $C_{21}H_{16}N_2$. Vom Alkohol gelöst w Amarin (?), 2 isomere Basen $C_{21}H_{20}N_2$ und eine ölige Base $C_{14}H_{12}N_2$ (EKMANN; K *A.* 122, 308).

Basen $C_{21}H_{20}N_2 = (C_7H_6)_2.N_2.H(CH_2.C_6H_5)$ (?). *Darstellung.* Der alkoholische zug des erhitzten salzsauren Hydrobenzamids wird verdunstet und liefert zunächst nach warzige Aggregate der isomeren Lophine $C_{21}H_{16}N_2$, denen Amarin beigemengt ist. Die M lauge fällt man mit Kali und entzieht dem öligen Niederschlage, durch Auskochen mit W das mitgefällte Benzamid. Die ungelösten Basen nimmt man in Alkohol auf und erhält Fällen mit Oxalsäure zunächst das Salz der α-Modifikation der Base $C_{21}H_{20}N_2$. Das Filtr mit Kalk behandelt und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol krystallisirt. Hierbei s sich zunächst β-$C_{21}H_{20}N_2$ aus, gelöst bleibt die Base $C_{14}H_{12}N_2$ (KÜHN).

1. α-Base. Schmelzp.: 110°. — $(C_{21}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Mikroskopische, kline Prismen, kaum löslich in Weingeist. — $C_{21}H_{20}N_2.C_2H_2O_4$. Blättchen. Schmelzp.:

2. β-Base. Nadeln. Schmelzp.: 190° (K.), 200° (E.). Ziemlich löslich in kalt kohol. — $(C_{21}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofskörniges, gelbes Pulver.

Base $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.C(NH).N(CH.C_6H_5)$ (?). Oelig. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Grofse seitige Tafeln. Schmelzp.: 220°. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Hydrobenzamid und Chlor. Hydrobenzamid nimmt direkt (2 At.) tr Chlorgas auf und schmilzt dabei zu einer gelben Flüssigkeit. Durch Wasser w Verbindung $C_{21}H_{18}N_2.Cl_2$ zersetzt in Salmiak, HCl, Benzonitril und Bittermandelöl (M *A.* 111, 144). Erhitzt man die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ auf 180—200°, so entweicl und es destillirt Chlorhydrobenzamid $C_{21}H_{17}ClN_2$ über. Zurück bleibt ein Rü (R., s. unten), der aus mehreren Körpern besteht.

Chlorhydrobenzamid $C_{21}H_{17}ClN_2$ (?) ist flüssig, siedet constant bei 186°, l nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Von Wasser wird es langsam ve unter Bildung von HCl. — Offenbar ist dieser Körper nichts als ein Gemenge von nitril und Benzylchlorid. Nach M. riecht der Körper nach Benzonitril u Dampf reizt die Augen heftig (Eigenschaft des Benzylchlorids). $C_{21}H_{17}ClN_2 = 2C + C_6H_5.CH_2Cl$. Von Salpeterschwefelsäure wird Chlorhydrobenzamid in Nitrobe übergeführt.

Behandelt man die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ mit wasserfreiem Aether, so w miak abgeschieden und in den Aether gehen Benzonitril und ein isomeres, f bei 183° siedendes Chlorhydrobenzamid (?) über. Letzteres soll sich von dem Chlorhydrobenzamid dadurch unterscheiden, dafs es durch Wasser, nach kurzer Benzonitril und Bittermandelöl zerfällt.

Rückstand R. (s. oben). Derselbe giebt an siedendes Wasser das salzsaı einer Base $C_{28}H_{23}ClN_2$ ab. Durch Aether wird dann ein Körper $C_{28}H_{21}N_3$ ausg zurück bleibt das in Alkohol lösliche Salz $C_{23}H_{22}N_3.HCl$.

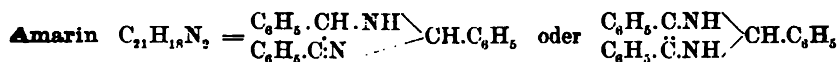
Base $C_{23}H_{23}N_3$. Kleine Nadeln (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser, lö Alkohol. — $C_{23}H_{23}N_3.HCl + 2H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, leich in kochendem Alkohol. — $(C_{23}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_{23}H_{23}N_3)_2.HCl + 2H_2O$.

Base $C_{28}H_{23}ClN_2$. Das salzsaure Salz $C_{28}H_{23}ClN_2.HCl + H_2O$ bildet körnig talle. Ammoniak fällt daraus die freie Base, welche aus Alkohol in Nadeln kry und der Formel $C_{28}H_{24}N_2$ entspricht. — $(C_{28}H_{23}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$. Feine Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer lö Alkohol, leicht in Aether. Sublimirt unzersetzt bei 300°.

Diäthylhydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2.(C_2H_5.J)_2$. *Bildung.* Erhitzt man Hy amid mit etwas mehr als (2 Mol.) Jodäthyl auf 80—100°, so scheidet sich etwas jo stoffsaures Amarin aus, während zugleich das Jodür $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5.J)_2$ entsteh

as Produkt in Alkohol und fällt das Jodür durch Wasser aus (BORODIN, *A.* 110, 79). .s freie Diäthylhydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2.O$ wird aus dem Jodür durch -, Bleioxyd, aber auch durch Kali abgeschieden. Es ist ein weiches, zähes Harz, nlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt alkalisch. ıyl wirkt darauf nicht ein. — $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2.J_2$. Zähes Harz. Unlöslich in Aether, löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

Amarin $C_{21}H_{18}N_2$ = 

'ISCHER, *A.* 211, 217). *Bildung.* Aus Hydrobenzamid: durch Erhitzen auf 130° (BERTAGNINI, *A.* 88, 127) oder durch mehrstündiges Kochen mit Kalilauge NES, *A.* 54, 364). Entsteht, neben Lophin, beim Erhitzen von Bittermandelöl-›niumbisulfit mit Kalkhydrat (GÖSSMANN, *A.* 93, 329). Wurde von LAURENT (*Berz.* 25, 538) durch direktes Behandeln von Bittermandelöl mit Alkohol und Ammoniak ›en. — Säulen (aus Weingeist). Schmelzp.: 100° (FOWNES). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Anfangs fast geschmacklos, dann schwach bitter ›ckend. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Giftig. (0,2 g des Acetates ı einen Hund. Hydrobenzamid ist nicht giftig) (BACCHETTI, *J.* 1855, 561). Giebt er Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure erst Lophin und dann Benzoë-. Die Salze sind meist schwerlöslich; sie schmecken intensiv bitter. — $C_{21}H_{18}N_2$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $(C_{21}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (GÖSS-). — $C_{21}H_{18}N_2.HJ$. Entsteht beim Erhitzen von Hydrobenzamid oder Amarin mit Jod-auf 80—100° (BORODIN, *A.* 110, 79). — Lange Nadeln. — $C_{21}H_{18}N_2.NHO_3$ (FOWNES). $(C_{21}H_{18}N_2)_2.H_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (GROTH, *A.* 152, 122). — $(C_{21}H_{18}N_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Nieder-; fast unlöslich in Wasser (FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 708).

Nitrosoamarin $C_{21}H_{17}(NO)N_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine heifse, alkoholische, twas Essigsäure angesäuerte Lösung eines Amarinsalzes mit einer conc., heifsen, wässrigen g eines Alkalinitrites, lässt einige Zeit stehen, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, t ihn mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um (BORODIN, *B.* 8, 934). — Schiefe, bische Tafeln. Zersetzt sich bei 149—150° unter Bildung von Lophin. Unlöslich asser. Löslich in 30 Thln. Alkohol (von 95%) bei Siedehitze und in 280 Thln. bei löslich in 140 Thln. Aether bei 20°. Ammoniak ist ohne Wirkung. Beim Erwärmen lkoholischem Kali treten NH_3 und Lophin auf. Beim Erwärmen mit Alkohol und Säure (HCl, H_2SO_4, HNO_3) tritt lebhafte Reaktion ein: es entweichen Stickstoff, ylnitrit, und man erhält Amarin.

Methylamarin $C_{22}H_{20}N_2 = C_{21}H_{17}(CH_3)N_2$. *Bildung.* Das Hydrojodid $C_{21}H_{17}(CH_3)$. J entsteht bei mehrtägigem Stehen von Amarin mit Jodmethyl und Aether (CLAUS, , *B.* 13, 1418). Es bildet kleine Krystalle, die sich sehr schwer in heifsem Wasser, aber ich leicht in heifsem Alkohol lösen. Ammoniak ist ohne Einwirkung auf das rojodid, aber alkoholisches Kali scheidet leicht das freie Methylamarin (Schmelzp.: -174°) ab.

Dimethylamarin $C_{23}H_{22}N_2 = C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2$. *Bildung.* Das Hydrojodid $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2.HJ$ entsteht beim Erhitzen von Amarin mit Jodmethyl (CLAUS, ELBS). — Das rojodid krystallisirt (aus Alkohol) in Pyramiden. Schmelzp.: 246°. Sehr schwer löslich Vasser, fast unlöslich in Aether. Bleibt beim Kochen mit Ammoniak unverändert. ›rt mit alkoholischem Kali leicht das freie Dimethylamarin, das aus Alkohol in grofsen, oklinen Prismen krystallisirt und bei 146° schmilzt. Seine Salze sind meist wenig ch in Wasser. Es verbindet sich mit HJ zu einem isomeren Hydrojodid $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2.HJ$, das zwar dieselbe Löslichkeit zeigt, wie das obige, aber durch NH_3, n in der Kälte, zerlegt wird unter Abscheidung freien Dimethylamarins. — $[C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Diäthylamarin $C_{25}H_{26}N_2 = C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amarin etwas mehr als 1 Mol. Jodäthyl auf 80—100° (BORODIN, *A.* 110, 82). Das Produkt wird in em 60-procentigen Alkohol gelöst. Die Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten ichst Krystalle von jodwasserstoffsaurem Amarin, dann von Diäthylamarinsalz. — efrhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110—115°. Fast unlöslich in Wasser, t löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Jodäthyl verbindet sich mit Diäthyl-rin bei 80—100° und liefert ein harziges Jodür, aus dem eine krystallisirbare Base schieden werden kann. Dieselbe schmilzt bei etwa 90° und verbindet sich abermals Aethyljodid. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HCl$. Dicke, schiefrhombische Prismen. Sehr leicht löslich lkohol, reichlich löslich in Wasser. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HJ$. Grofse Krystalle. Schmelzp.: -210°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzylamarin $C_{28}H_{24}N_2 = C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid

$C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2.HCl$ entsteht beim Stehen von Amarin mit Benzylchlorid und Aether, in der Kälte (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1418).

Dibenzylamarin $C_{35}H_{30}N_2 = C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$ entsteht beim Kochen von Amarin mit Benzylchlorid und Alkohol (CLAUS, ELBS). — Das freie Dibenzylamarin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmelzp.: 138 bis 140°. Giebt beim Kochen mit Benzylchlorid und Alkohol die salzsauren Salze zweier Basen. — $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$. Das Produkt der Einwirkung von Benzylchlorid auf Amarin krystallisirt (aus Alkohol) undeutlich. Schmelzp.: 75°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von NH_3 nicht angegriffen. Aus der alkoholischen Lösung fällt $PtCl_4$ das hellgelbe Salz $[C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$, das bei 150—160°, unter Bräunung, schmilzt. — Das freie Dibenzylamarin giebt mit HCl ein Salz $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$, das in Nadeln krystallisirt, bei 197—199° schmilzt, durch NH_3 zersetzt wird und in Wasser viel löslicher ist als das erstere Hydrochlorid.

3. **Lophin** $C_{21}H_{16}N_2$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Hydrobenzamid (LAURENT) oder Amarin (FOWNES, *A.* 54, 368). Beim Erhitzen von Bittermandelölammoniumbisulfit mit Kalkhydrat (GÖSSMANN, *A.* 93, 329). Bei der Destillation von Di- und Tribenzylamin (BRUNNER, *A.* 151, 135). Beim Kochen einer Lösung von Amarin in Eisessig mit CrO_3 (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 708). — *Darstellung.* Man erhitzt Hydrobenzamid, wobei viel NH_3, Wasserstoff und Toluol entweichen; daneben entstehen Stilben und Benzonitril. Ist die heftige Reaktion vorüber, so behandelt man den Retortenrückstand mit Aether und löst ihn dann in Essigsäure. Die Lösung wird durch Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (RADZISZEWSKI, *B.* 10, 70). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 275° (RADZISZEWSKI). Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Unlöslich in Wasser. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 21° 0,88 Thle. und bei Siedehitze 2,72 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 20—21° 0,32 Thle. (EKMANN, *A.* 112, 176). Dampfdichte = 9,8 (ber. = 10,3) (F., T.). Zerfällt beim Erwärmen mit Eisessig und CrO_3 glatt in Benzamid und Dibenzamid (FICHER, TROSCHKE). Uebergiefst man Lophin mit alkoholischer Kalilösung, so tritt eine Lichtentwickelung ein, die bei 65° am stärksten ist, beim Sieden der Lösung aber verschwindet. Die Lichtentwickelung ist an die Gegenwart von Luft (Sauerstoff) geknüpft. Zugleich erleidet das Lophin eine sehr langsame, aber totale Zerlegung in NH_3 und Benzoësäure (RADZISZEWSKI). — Lophin ist eine schwache Base. Die Salze geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. Sie sind in Wasser meist unlöslich, lösen sich jedoch in Alkohol.

Salze: ATKINSON, GÖSSMANN, *A.* 97, 283. — $C_{21}H_{16}N_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lophinlösung mit Salzsäure. — Ist nach LAURENT u. BRUNNER wasserfrei. Schmelzp.: 155° (BRUNNER). — Leitet man trockenes Salzsäuregas über Lophin, so werden 2HCl absorbirt (BRUNNER). — $(C_{21}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombische Tafeln (LAURENT). Hält $5H_2O$ (BRUNNER). — $C_{21}H_{16}N_2.HJ$. Nadeln. Entsteht auch bei längerem Digeriren von Lophin mit Jodäthyl. — $C_{21}H_{16}N_2.NHO_3 + H_2O$ (LAURENT). — $C_{21}H_{16}N_2.AgNO_3$. Große Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in die Verbindungen $2C_{21}H_{16}N_2.AgNO_3$ und $2C_{21}H_{16}N_2.3AgNO_3$.

Superbromid $C_{21}H_{16}N_2Br_6.HBr$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Lophinhydrobromid mit Brom (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 710). — Dunkelrothe, krystallinische Masse. Aeufserst unbeständig. Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur das meiste Brom. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, unter Zersetzung.

Diäthyllophin $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.H_2O$. Erhitzt man Lophin mit überschüssigem Jodäthyl auf 100°, so krystallisirt etwas jodwasserstoffsaures Lophin aus. Die Mutterlauge hiervon giebt auf Zusatz von Kalilauge Krystalle des Hydrojodids $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HJ$. Dasselbe bildet mikroskopische Tafeln, löst sich in Wasser und Alkohol und scheidet mit $AgNO_3$ kein Jodsilber ab, wohl aber beim Behandeln mit Silberoxyd. Das freie Diäthyllophin ist nicht krystallisirbar. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HCl.AuCl_3$. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HNO_3$. Fettglänzende Aggregate. Schmelzp.: 190° (KÜHN, *A.* 122, 326).

Dinitrolophin $C_{21}H_{14}N_4O_4 = C_{21}H_{14}(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von Lophin in höchst conc. Salpetersäure (EKMANN, *A.* 112, 161). — Gelbe Flocken. Schmelzp.: 100°.

Trinitrolophin $C_{21}H_{13}N_5O_6 + 2H_2O = C_{21}H_{13}(NO_2)_3N_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Lophin mit Salpetersäure (LAURENT, *J. pr.* 35, 459). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in Kalilauge. Sehr wenig löslich in kochendem Weingeist.

Lophindisulfonsäure $C_{21}H_{14}N_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen von 1 Thl. Lophin mit 5 Thln. Vitriolöl auf 160—170° (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 709). — Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° unverändert. Wird von Natriumamalgam unter Rückbildung von Lophin zersetzt.

$.C_{21}H_{15}N_2S_2O_6 + 2H_2O$ (bei 100°). Wird aus der Lösung des neutralen Salzes, durch .ure, in feinen, schwerlöslichen Nadeln abgeschieden.

omeres Lophin $C_{21}H_{16}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von, mit Salzsäure-sättigtem, Hydrobenzamid auf 230° (KUHN, *A.* 122, 313). Man behandelt den Rück-mit kaltem Alkohol und krystallisirt das Ungelöste aus einem Gemisch von Chloro-and Alkohol um. Hierbei krystallisirt zunächst gewöhnliches Lophin und dann das re. — Nadeln. Schmelzp.: 170°. In kochendem Alkohol ungemein löslich. — N_2.HCl. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 160°. — $(C_{21}H_{16}N_2$. $PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, glänzender Niederschlag, kaum löslich in Weingeist.

Azobenzoïlid $C_{42}H_{33}N_5$ (?). *Bildung.* Blausäurefreies Bittermandelöl wird mit gleichen Volumen Ammoniak gemischt und die nach 3 Wochen abgeschiedene Masse .ether gewaschen (LAURENT, *A.* 38, 331). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in .ol, fast unlöslich in Aether.

Dibenzoylimid $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CH:N.CH(OH).C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Ein-von NH_3 in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl und mehrstündigem Stehen Benzoylazotid $C_{15}H_{12}N_2$, gemengt mit einem Harze, aus. Der Niederschlag wird ab-t und mit Alkohol behandelt, wobei nur das Harz in Lösung geht. Man verdampft Alkohol und kocht den harzigen Rückstand einige Stunden mit starker Kalilösung. lurch wird das Harz hellroth. Es wird nun wiederholt mit verdünnter Salzsäure kocht (um Amarin auszuziehen) und dann mit Alkohol. Ungelöst bleibt Dibenzoyl-(ROBSON, *A.* 81, 122). $2C_7H_6O + NH_3 = C_{14}H_{13}NO + H_2O$. — Krystallpulver. unlöslich in Aether, löslich in kochendem Holzgeist. Krystallisirt unverändert aus r Salzsäure, zersetzt sich aber damit bei längerem Kochen. Beim Glühen mit Natron-werden stickstofffreie Krystalle erhalten, die sich nicht in Alkohol und Aether lösen.

Bittermandelöl, Blausäure und Ammoniak. 1. **Blausaures Hydrobenzamid** $_0N_4 = C_{21}H_{18}N_2.2CNH = [C_6H_5.CH(CN)]_2N_2H_2(CH.C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen Hydrobenzamid in abgekühlte, wasserfreie Blausäure (PLÖCHL, *B.* 13, 2119). — Gelbliche, allinische Masse. Schmelzp.: 55°. Unlöslich in reinem Wasser, etwas löslich in äurehaltigem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Behandeln mit iure zunächst in Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäurenitril und dann in Bitter-elöl und Phenylamidoessigsäure. $C_{21}H_{18}N_2.2HCN + H_2O = C_7H_6O + 2C_6H_5.CH(NH_2)$. — $C_{23}H_{20}N_4.2HCl$. Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockne, ätherische Lösung lausaurem Hydrobenzamid erhalten. — Krystallinisch; zerfällt, mit Wasser in Berührung, in $C_{23}H_{18}N_2.2HCN$ und daneben in Bittermandelöl und salzsaures Phenylamidoessigsäurenitril.

Säure $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH_2).NH.CH(C_6H_5).CO_2H$ (?). *Bildung.* Das salz-Salz des Anhydrides dieser Säure entsteht, wenn man eine ätherische Hydrobenz-ösung mit (1 Mol.) wasserfreier Blausäure versetzt, in die Lösung Salzsäuregas ein-und den gefällten Niederschlag kurze Zeit mit conc. Salzsäure kocht (PLÖCHL, *B.* 139). $C_{21}H_{18}N_2 + HCN + 3H_2O = C_{15}H_{16}N_2O_2 + C_6H_5.CHO + NH_3$. — Die aus salzsauren Salze, durch NH_3, abgeschiedene freie Säure krystallisirt aus Alkohol in nförmig vereinigten Nadeln. Schmelzp.: 120°. Sie ist kaum löslich in Wasser, aber ich leicht in Alkohol. Sie verliert schon über Schwefelsäure viel Wasser und geht 00° völlig in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_{15}H_{14}N_2O$. Das salzsaure Salz $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$ bildet seideglänzende ln; es löst sich in heifsem Wasser und Alkohol und verliert bei 100° HCl. Das Anhydrid schmilzt bei 164° und sublimirt unzersetzt.

Benzoylazotid (Hydrocyanbenzid) $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH:N.CH(C_6H_5).CN$. *Bil-*. Entsteht, neben mehreren anderen Produkten, wenn blausäurehaltiges Bittermandel-üge Wochen mit (dem gleichen Volumen) Ammoniak stehen bleibt (LAURENT, *Berz.* *sb.* 18, 353) oder rascher, wenn man rohes Bittermandelöl mit trockenem Ammoniak-bei 100° sättigt und dann Aether und Alkohol zugiebt (LAURENT, GERHARDT, *J.* 48). Fällt, neben einem Harze, aus beim Einleiten von Ammoniakgas in mit Al-versetztes, rohes Bittermandelöl (ROBSON, *A.* 81, 127). Aus Hydrobenzamid mit Blau-und Salzsäure (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 173). $C_{21}H_{18}N_2 + 2CNH + HCl = C_{23}H_{17}N_3$ H_4Cl. In dieser Reaktion wird zunächst blausaures Hydrobenzamid gebildet, das die Salzsäure in Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäurenitril (s. oben) zerfällt. beiden Spaltungsprodukte treten dann in Wechselwirkung. $C_7H_6O + C_6H_5.CH(NH_2)$. $= C_{15}H_{12}N_2 + H_2O$ (PLÖCHL, *B.* 14, 1142). Aus Bittermandelöl und Phenylamido-äurenitril (PLÖCHL). — *Darstellung.* Man übergiefst Hydrobenzamid mit Alkohol, giebt iure hinzu und zuletzt Salzsäure (B., R.). — Kleine Krystallkörner. Unlöslich in Wasser, in 300—400 Thln. kochendem Alkohol (L.). Wässrige Säuren wirken nicht ein.

Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit HCl in Bittermandelöl und Phenylamidoessi (PLÖCHL).

4. **Azobenzoyl** $C_{22}H_{16}N_2(C_{21}H_{15}N_2$ LAURENT; — $C_{24}H_{25}N_3$ LIMPRICHT, MÜ *Bildung.* Blausäurehaltiges Bittermandelöl, mit dem gleichen Volumen conc. niaks versetzt, bleibt 1 Monat lang stehen. Das Produkt behandelt man mit koch Aether, welcher Hydrobenzamid, Benzhydramid und etwas Azobenzoyl aufnimmt. bleibt ein Gemenge von Benzoylazotid und Azobenzoyl, das man durch Alkohol (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 350). Nach MÜLLER, LIMPRICHT (*A.* 111, 138) behand das Produkt mit kaltem Aether, in welchem sich das Azobenzoyl auflöst und l Lösung mit Alkohol. $3C_7H_6O + CNH + NH_3 = C_{22}H_{16}N_2 + 3H_2O$ (BEILSTEIN, Re *A.* 136, 175). — Weifses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in schwer in kaltem Alkohol. Löslich in 100 Thln. kochendem Alkohol. Nimmt trockenes Salzsäuregas (2 Mol.) auf (M., L.). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol u säure in Blausäure, Amarin, $C_{21}H_{18}N_2$, und eine Base $C_{14}H_{16}N_2.3C_{22}H_{16}N_2 + 6$ $2CNH + C_{21}H_{18}N_2 + C_{14}H_{16}N_2 + CO_2 + 4C_7H_6O$.

5. **Base** $C_{14}H_{16}N_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Azobenzoyl mit Alkohol u säure (MÜLLER, LIMPRICHT, *A*, 111, 140). Es scheidet sich das salzsaure Salz man mit absol. Alkohol abwäscht. — Die freie Base krystallisirt in Blättern, die schmelzen. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Feine Nadeln. Unlöslich in starkem Alkohol und i leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. — H_2SO_4. Nadeln.

6. **Amaron** $C_{10}H_{11}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Lophin, bei der trocken lation von Benzoylazotid (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 635). Man wäscht das mit Aether, befreit es hierauf von Lophin durch Auskochen mit verd. Salzsäure u tallisirt es aus Steinöl um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 233°. Unlöslich in wenig löslich in siedendem Alkohol oder Aether. Alkoholisches Kali wirkt bei nicht ein.

7. **Benzhydramid** $C_{22}H_{18}N_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Amm blausäurehaltiges Bittermandelöl (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 352). Entsteht längerer Einwirkung von alkoholischem Cyanammonium auf reines Bittermandelöl (GERHARDT, *J.* 1850, 487). — *Darstellung.* Man sättigt rohes Bittermandelöl bei 100° niakgas und versetzt das Produkt mit Aetheralkohol. Die nach einigen Tagen aus krystallinische Masse wird mit Alkohol ausgekocht, wobei Benzoylazotid zurückbleibt. holische Lösung setzt beim Erkalten Krystalle von Benzhydramid ab, die man mit Ae wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt (LAURENT, GERHARDT). — Mikroskopische Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, weniger in Alkohol. Bleibt bei mit Salzsäure unverändert. Schmilzt ohne Zersetzung.

Bittermandelöl, NH_3 und H_2S.

1. **Thiobenzaldin** $C_{21}H_{19}NS_2$. *Bildung.* Man versetzt 1 Vol. Bitterma 1—2 Vol. Schwefelammonium und lässt einige Wochen stehen (LAURENT, *A.* $3C_7H_6O + 2H_2S + NH_3 = C_{21}H_{19}NS_2 + 3H_2O$. — Monokline Krystalle (au Schmelzp.: 125°. Löslich in 20—30 Thln. siedendem Aether. Zersetzt sich lang Kochen mit Alkohol unter Entwickelung von H_2S. Alkoholisches Kali entwick Siedehitze Ammoniak.

2. **Azobenzoylschwefelwasserstoff** $C_{42}H_{36}N_4S_3$ (?). *Bildung.* Bei 6m Stehen eines Gemenges von 1 Vol. rohem Bittermandelöl, 1 Vol. Schwefelammo 1 Vol. Ammoniak (LAURENT). Das Produkt wird durch Auskochen mit Aether — Mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol, etwas löslich in l Aether. Wird durch Salzsäure nicht verändert.

Bittermandelöl, NH_3 und CS_2.

Dithiocarbaminsaures Dibenzylidenammonium $C_{15}H_{14}N_2S_2 = NE$ $(C_7H_6)_2$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Mischung von Bitterman und CS_2 (QUADRAT, *A.* 71, 13); beim Vermischen von thiocarbaminsaurem mit Bittermandelöl (MULDER, *A.* 168, 238). $2C_7H_6O + CS_2 + 2NH_3 = C_{15}$ $2H_2O$ (MULDER). QUADRAT hielt diesen Körper für Rhodanbenzoyl (S. 10 DER's Analysen passen übrigens schlecht zu der aufgestellten Formel (Stickstoff = 14,3; berechnet = 9,7%). — Prismatische Krystalle. Löst sich nicht un Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt die Reaktionen des thi sauren Ammoniaks (M.). Zerfällt beim Kochen mit absolutem Alkohol in ammonium, CO_2 und eine in Blättchen krystallisirende Verbindung $C_{56}H_{48}N_4$ Schmilzt unter Zersetzung bei 100°, entwickelt bei 120° CS_2, NH_3 und Bitte und giebt bei stärkerem Erhitzen Benzoylazotid $C_{21}H_{17}N_3$ (S. 1639) (Q.). Beim

alilauge wird Rhodankalium gebildet. $NH_2.CS_2.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O = 2C_7H_6O + NH_4.$ $+ H_2S$ (M.). Bei der Einwirkung von Eisenchlorid tritt sofort die Rhodanreaktion L.).

Bittermandelöl und Alkoholbasen (s. S. 1634).

Benzylidenisoamylamin $C_{12}H_{17}N = C_6H_5.CH{:}N.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Bitterelöl und Isoamylamin (SCHIFF, *A.* 140, 93). — Dickes Oel von kaum basischen schaften.

Benzylidenanilin $C_{13}H_{11}N = C_6H_5.CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher ne Anilin und reinem Bittermandelöl (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 488). C_7H_6O $H_5.NH_2 = C_{13}H_{11}N + H_2O$. Wendet man salzsaures Anilin an und giebt $ZnCl_2$, so entsteht Diamidotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. Beim Erhitzen von mandelöl mit Thiocarbanilid. $3CS(NH.C_6H_5)_2 + 6C_7H_6O = 6N(C_7H_6)(C_6H_5) +$ $+ 2CO_2 + H_2S + CS_2$ (SCHIFF, *A.* 148, 336). — Warzen (aus Aether), gelbe Nadeln CS_2). Schmelzp.: 42° (CECH, *B.* 11, 248). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. lich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen Säuren theilweise in Anilin und Bittermandelöl. Verbindet sich nicht mit Säuren bildet kein Chloroplatinat (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 354). Beim Erwärmen von Benzyanilin mit Jodäthyl entsteht keine äthylirte Base (BORODIN, *A.* 111, 254; SCHIFF). Erhitzt man Benzylidenanilin, im Rohr, auf 180—200°, so geht es in eine **isomere** $C_{26}H_{22}N_2$ über, die in Alkohol weit löslicher und weniger krystallisirbar ist, als die ürgliche Substanz. Die Salze sind wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SCHIFF). $_{26}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Hydrocyanid $C_{14}H_{12}N_2 = C_{13}H_{11}N.CNH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkohen Lösung von Bittermandelöl mit Anilin, KCN und Salzsäure; beim Einleiten von äuredampf in geschmolzenes Benzylidenanilin, oder beim Behandeln des Letzteren KCN und HCl (CECH, *B.* 11, 246). — Feine, gelbe Nadeln (aus CS_2). Löslich in ol, Aether und in heißem Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp.: 82°. lich in Natronlauge und in verdünnten Säuren. Entwickelt beim Erhitzen mit Salz- Blausäure. Zerfällt mit Wasser bei 120° in Bittermandelöl und Benzylidenanilin.

Benzylidennitranilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_7H_6{:}N.C_6H_4(NO_2)$. Aus Bittermandelöl und Nitranilin (LAZORENKO, *J.* 1870, 760). — Nadeln. Schmelzp.: 66°.

Bittermandelöl und Dimethylanilin vereinigen sich zu $C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$ S. 1283.

Benzylidendiäthyldiphenylamin $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH(N.C_2H_5.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aethylanilin und Bittermandelöl (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 363). — Harz. Verbindet sich mit Säuren, liefert aber mit $HgCl_2$ und $PtCl_4$ flockige Niederschläge. — $(C_{23}H_{26}N_2.$ $.PtCl_4$.

Benzylidenphenyldiamin $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH(NH_2).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Ent-, neben NH_3, Anilin u. a. Basen, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von enylphenylamidin $C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5)$ mit Natriumamalgam, unter Kühlung und umpfung des freien Alkalis durch Essigsäure (BERNTHSEN, SZYMANSKI, *B.* 13, 918). Undeutliche Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 114,5—115°. Destillirt rsetzt. Unlöslich in Wasser, ungemein löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{13}H_{14}N_2.HCl$. e, tetragonale Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 223—224,5°. — Das Platindoppelsalz allisirt in langen Spießen oder Blättern.

Benylidentoluidin $C_{14}H_{13}N = C_6H_5.CH{:}N.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus Bittermandelnd p-Toluidin bei 100° (SCHIFF, *A.* 140, 96; MAZZARA, *J.* 1880, 566). — Gelbliche, tallinische Masse. Schmilzt unter 100°. Indifferent. Geht beim Erhitzen auf 160° ne isomere Base über, die in Nadeln krystallisirt und bei 120—125° schmilzt. Ihr insalz entspricht der Formel $(C_{28}H_{26}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Benzylidendibromtoluidin $C_{14}H_{11}Br_2N = C_6H_5.CH{:}N.C_6H_2Br_2.CH_3$. *Darstellung.* h Eintragen einer Lösung von Brom in CS_2 in eine Lösung von Benzylidentoluidin in CS_2,)° (MAZZARA). — Canariengelb. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Leicht h in kaltem Alkohol; wird von kochendem zersetzt. Wenig löslich in Aether. Zer- beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol unter Abscheidung von Dibromdin. Zersetzt sich auch beim Liegen an der Luft.

Aus Bittermandelöl und Dimethyl-m-Toluidin entsteht die **Base** $C_{25}N_{30}N_2$ (s. Phenylylmethan S. 1286). Mit Dimethyl-p-Toluidin verbindet sich Bittermandelöl nicht, Dimethyl-o-Toluidin langsam. In diesen Reaktionen vereinigt sich augenscheinder Sauerstoff des Benzaldehyds mit Wasserstoffatomen, die sich in der p-Stellung iden. Ist nun dieser Wasserstoff durch irgend eine Gruppe (z. B. NH_2 im p-Toluidin) eten, so erfolgt keine Verbindung. Daher vermag auch Bittermandelöl sich nicht

mit p-Nitrodimethylanilin oder mit p-Bromdimethylanilin zu verbinden (O. Fi *B.* 13, 807).

Benzylidenphenylhydrazin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* heftigen Einwirkung von Bittermandelöl auf Phenylhydrazin (FISCHER, *A.* 190, 1 Monokline Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152,5°. Destillirt un Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Aether. Reduc FEHLING'sche Lösung. Zerfällt bei längerem Kochen mit Schwefelsäure (von 3 Bittermandelöl und Phenylhydrazin.

Benzylidendiphenylhydrazin $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5)_2$. *Bildun* Bittermandelöl und Diphenylhydrazin (FISCHER, *A.* 190, 179). — Kleine, gelbe K Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem

Bittermandelöl und Säureamide. **Benzylidendiacetamid** $C_{11}H_{14}N_2O_2$ $CH(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen gleicher Theile Bittermandelöl und A (ROTH, *A.* 154, 74). Das Produckt wird mit Aether gewaschen und aus Wa krystallisirt. — Haarfeine Krystalle. Wenig löslich in Aether und kaltem Wass in Alkohol und in kochendem Wasser. Wird durch kochende Kalilauge nicht v zerfällt aber beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in Bittermandelöl und Acetam NH_3 und Essigsäure). Bei der trockenen Destillation werden Acetamid, Lophin u. gebildet.

Benzylidendibutyramid $C_{15}H_{22}N_2O_2 = C_7H_6(NH.C_4H_7O)_2$. *Bildung.* I hitzen von Bittermandelöl mit Butyramid (STRECKER, *A.* 154, 76). — Feine nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht in

Benzylidenoxamid $C_9H_8N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O = C_7H_6.N_2H_2.C_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. I Bei 5stündigem Erhitzen von 1 Mol. Bittermandelöl mit 2 Mol. Oxamethan. $2NH_2.C_2O_2.OC_2H_5 = C_7H_6.N_2H_2.C_2O_2 + (C_2H_5)_2.C_2O_4 + H_2O$ (MEDICUS, *A.* 157, Oxamid wirkt Bittermandelöl nicht ein). Das Produkt wird mit Aether gewasc in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aet behandelt und dann aus Wasser umkrystallisirt. — Blättchen. Schwer löslich i reichlich in Alkohol und siedendem Wasser. Wird von kochender Kalilauge spalten in Oxalsäure, NH_3 und Bittermandelöl. Dieselbe Zersetzung erfolgt, langsamer, durch Salzsäure.

Bittermandelöl und **Succinanilid** setzen sich bei 180° um in Succi Benzylidenanilin. $C_4H_4O_2.(NH.C_6H_5)_2 + C_7H_6O = C_4H_4O_2.N(C_6H_5) + N(C_7I$ $+ H_2O$ (SCHIFF, *A.* 148, 338).

Carbaminsaures Ammoniak und **Bittermandelöl** verbinden sich zu $C_{15}H$ $NH_2.CO_2.N(C_7H_6)_2$. Feste Masse. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser u entwickelung und Freiwerden von Bittermandelöl. Beim Erhitzen mit Alkoho Hydrobenzamid $(C_7H_6)_3N_2$ (MULDER, *A.* 168, 241).

Benzylidendiurethan $C_{13}H_{18}N_2O_4 = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Darstell* Auflösung von (etwas über 2 Mol.) Urethan in Bittermandelöl wird mit wenig conc. versetzt (BISCHOFF, *B.* 7, 634). — Krystalle. Schmelzp.: 171°. Schwer löslich Alkohol, sehr leicht in heifsem. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzerset durch verdünnte Säuren sofort zerlegt, unter Abscheidung von Bittermandelöl.

Benzylidendipropylurethan $C_{15}H_{22}N_2O_4 = C_7H_6(NH.CO_2.C_3H_7)_2$. Krystalle. S 143°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol. Sublimirbar. Wird durch Säure (BISCHOFF, *B.* 7, 1082).

Bittermandelöl und Harnstoff (SCHIFF, *A.* 151, 192). 1. **Benzylide** $C_9H_{12}N_4O_2 = C_6H_5.CH(NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer all Harnstofflösung mit Bittermandelöl. — Krystallpulver. Schmelzp.: 195°. Unlöslich und Aether, löslich in Alkohol. Liefert beim Erhitzen NH_3, Cyanursäure ur benzamid.

2. **Dibenzylidentriureïd** $C_{17}H_{20}N_6O_3 = (C_7H_6)_2(NH.CO.NH_2)_2(NH.CO.NH)$. *lung.* Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit etwas überschüssigem Harnstoff. — Pı

3. **Tribenzylidentetraureïd** $C_{25}H_{28}N_8O_4 = (C_7H_6)_3(NH.CO.NH_2)_2(NH.CO.NI$ *stellung.* Durch Erwärmen von Benzylidendiureïd mit Bittermandelöl. — Amorph Schmilzt gegen 240°.

4. **Benzylidendiönanthotetraureïd** $C_{25}H_{44}N_8O_4 = C_7H_6(NH.CO.NH.C_7H_1$ $NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer Lösung von Oenanthodiureïd in absolutem A Bittermandelöl (SCHIFF, *A.* 151, 195). — Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig Alkohol und Aether.

5. **Benzylidentetrönanthohexureïd** $C_{41}H_{76}N_{12}O_6 = C_7H_6(NH.CO.NH.C_7H_1$ $NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Diönanthotriureïd i

IIFF). — Gleicht dem getrockneten Fibrin. Quillt auf, wenn es mit Wasser in Berührung bleibt.

:baminsaures **Dibenzylidenammonium** $NH_2.CSO.N(C_7H_6)_2$. *Bildung.* :O.NH_4 (erhalten durch COS und Ammoniak) und Bittermandelöl (MULDER, . — Fast unlöslich in Wasser. Wenig beständig.

arbaminsaures Dibenzylidenammonium $NH_2.CS_2.N(C_7H_6)_2$ — s. S. 1640.

dendibenzimid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_7H_6(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen ındelöl mit Benzamid (ROTH, *A.* 154, 76). — Lange Nadeln (aus Alkohol). 97°. Unlöslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in Aether, löslich n Alkohol. Wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in die Componen-

ıandelöl und **Thio-α-Toluylsäureamid** $C_{23}H_{22}N_2S_2$ (?) $= C_7H_6.(NH.CS.CH_2$. . Giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag $C_{23}H_{22}N_2S_2.PtCl_4$ (BERNTHSEN,

nandelöl und Aldehyd- und Acetonamin. **Benzylidenchloralammo-** $l_3NO = C_6H_5.CH:N.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* Beim Mischen äquivalenter termandelöl und trockenem Chloralammoniak (R. SCHIFF, *B.* 11, 2166). — us Benzol). Schmelzp.: 130°. Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. virken Wasser und Alkohol bei Siedehitze ein. Eine alkoholische Lösung von erzeugt sofort Bittermandelöl, Chloral und Phenylthioharnstoff.

iiacetonamin $C_{13}H_{17}NO = C_6H_5.CH.N.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$ (?). *Bildung.* dem Kochen von 1 Thl. saurem, oxalsaurem Diacetonamin mit 2 Thln. Bitter-d 12 Thln. Alkohol scheidet sich oxalsaures Benzaldiacetonamin aus. Man Salz durch Kalilauge und schüttelt die freie Base mit Aether aus (HEINTZ, $C_6H_{13}NO + C_7H_6O = C_{13}H_{17}NO + H_2O$. — Monokline Prismen (aus Aether). 31,2°. Siedet nicht unzersetzt bei 230°. Schwer löslich in Wasser, leicht in l Aether. — $C_{13}H_{17}NO.HCl$. Krystalldrusen oder Krusten. — $(C_{13}H_{17}NO.HCl)_2$. ich in kaltem, absolutem Alkohol. — $C_{13}H_{17}NO.HNO_3 + 2H_2O$ (?). Kleine Krystalle, icht löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{17}NO)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. Leicht sser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — Oxalat $(C_{13}H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$. Mikro-rstalle. Fast unlöslich in Alkohol, äufserst schwer löslich in Wasser.

dungen von Bittermandelöl mit Alkoholen (Acetale). Eine direkte von Bittermandelöl mit einem Alkohol gelang bis jetzt nur beim Glycerin. lungen des Bittermandelöls mit einatomigen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ erhält man selwirkung von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Natriumalkoholaten. $C_7H_6Cl_2$ a $= C_7H_6(OCH_3)_2 + 2NaCl$ (C. WICKE, *A.* 102, 363).

idendimethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_6(OCH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 208° (cor.). s Wasser (WICKE).

idendiäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_7H_6(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 222° (cor.). s Wasser (W.).

1082 beschriebene Aethyläther des Phenylchlorcarbinols $C_6H_5.CHCl(OC_2H_5)$ ie Verbindung des Bittermandelöls mit Aethylchlorid aufgefasst werden.

idenisoamyläther $C_{17}H_{28}O_2 = C_7H_6(OC_5H_{11})_2$. Flüssig. Siedep.: 292° (cor.) (W.).

lyceral $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH\langle{O \atop O}\rangle C_3H_5(OH)$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl n bei 200° (HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* 136, 127). — Flüssig. Siedep.: ei 20 mm. Destillirt bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung. Schwerer Wird durch Wasser leicht in seine Bestandtheile zerlegt.

idenrosanilin $C_{27}H_{13}N_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Fuchsin mit löl auf 120° (SCHIFF, *A.* 140, 110); beim Schütteln einer verdünnten, schwefligng von Fuchsin mit Bittermandelöl (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Kupferglänzend. $_3$.HCl$)_2$.$PtCl_4$. Braun.

nandelölpyrogallol. Schüttelt man eine Lösung von Pyrogallol in Salz-nem Gemisch aus Bittermandelöl und sehr viel Salzsäure, so fällt ein amorpher $H_{22}O_7$ aus (BAEYER, *B.* 5, 280). $2C_7H_6O$ (Bittermandelöl) $+ 2C_6H_6O_3 = C_{26}H_{22}O_7$ Setzt man zu der kochenden Lösung von Bittermandelöl und Pyrogallol in Alkohol allmählich ganz conc. Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag er-dann rasch ab und lässt 24 Stunden stehen, so krystallisirt ein isomerer $I_{22}O_7$ aus. Derselbe ist in Alkohol so gut wie unlöslich, etwas löslich in krystallisirt in schief abgeschnitten Prismen. — Erhitzt man Pyrogallol mit löl, so bildet sich der harzige Körper $C_{26}H_{22}O_7$ und daneben ein rothes Oxyda-ıkt $C_{26}H_{16}O_7$, das durch Reduktionsmittel in den farblosen Körper $C_{26}H_{22}O_7$ werden kann (BAEYER, *B.* 5, 25).

lang 10 Thle. p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ mit 14 Thln. $Pb(NO_3)_2$, 60 Thln und 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), schüttelt das Produkt mit Aether aus zieht der ätherischen Lösung den Aldehyd durch $NaHSO_3$ (FISCHER, GREIFF, B. 13, Man kocht p-Nitrophenylnitroakrylsäure $C_9H_6(NO_2)_2O_2$ mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (BA 14, 2317; FRIEDLÄNDER, B. 14, 2577). — Lange, dünne Prismen (aus heißem Schmelzp.: 106°. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Wenig löslich i Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Aether, se in Ligroïn. Ziemlich widerstandsfähig gegen Oxydationmittel: conc. Salpetersä selbst beim Kochen kaum ein; mit Chromsäuregemisch entsteht aber p-Nitrobe (O. FISCHER, B. 14, 2525). Wird von Reduktionsmitteln (schon von einer warmen disulfitlösung) leicht verändert. Verbindet sich mit NH_3 zu Nitrohydrobenza Anilin entsteht das Anilid $C_7H_4(NO_2).N.C_6H_5$, mit Dimethylanilin Nitrotetran midotriphenylmethan. Liefert mit $NaHSO_3$ ein in glänzenden Blättchen kryst Additionsprodukt, das sich leicht in Wasser löst (FISCHER).

Nitrobenzylidenanilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH.N(C_6H_5)$. *Darstellu* Erwärmen von p-Nitrobenzaldehyd mit Anilin auf 100° (FISCHER). — Gelbliche (aus Aether). Schmelzp.: 93°. Wird von verd. Säuren leicht in seine Component

Thiobenzaldehyd $C_7H_6S = C_6H_5.CHS$. 1. α-Modifikation (amorph). Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl (LA 38, 320; vrgl. ROCHLEDER, A. 37, 348). Beim Einleiten von H_2S in eine al Lösung von Hydrobenzamid (CAHOURS, J. 1847/48, 590). — *Darstellung.* Ma reines Bittermandelöl in 300—400 ccm absolutem Alkohol und leitet Schwefelwas Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, mit Sodalösung gewaschen, dann in I $CHCl_3$) gelöst und mit Alkohol (oder Aether) gefällt (KLINGER, B. 9, 1895). — Weiß Erweicht bei 83—85° (KLINGER). Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich und kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, sehr leicht und Chloroform. Zerfällt beim Erhitzen mit viel Kupfer glatt in CuS und Stilbe $+ 2Cu = 2CuS + C_{14}H_{12}$ (KL.). Wird von Salpetersäure zu Schwefelsäure, Bitt und Benzoësäure oxydirt. Geht durch Behandeln mit Säurechloriden, durch oder durch Jodäthyl über in die β-Modifikation. — Verhalten: BÖTTINGER, B

2. β-Modifikation. *Darstellung.* Man fügt zu einer warmen, conc. Benzo (36 g) α-Thiobenzaldehyd (1/2—1 g) in Benzol gelösten Jods. Es scheiden sich (nach 1 Krystalle der Verbindung $C_7H_6S.C_6H_6$ ab, die bei 135—140° das Benzol verlieren B, 10, 1877). — Nadeln. Schmilzt bei 225—226° unter Zersetzung. Leicht heißem Eisessig, schwieriger in Alkohol, Benzol oder $CHCl_3$. Zerfällt beim E viel Kupferpulver in CuS und Stilben.

3. γ-Modifikation (Benzylidensulfid). *Bildung.* Beim Erwärmen v lidenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von KHS (CAHOURS, A. 70, 40 *stellung*: BÖTTINGER, B. 12, 1053. — Verhalten: FLEISCHER, A. 140, 234; F — Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 68° (F.); 70—71° (B.). Leicht löslich Benzol und in heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird von Salpet Benzoësäure und Thiobenzoësäure oxydirt. Bei der trocknen Destillation tret $C_{14}H_{12}$, Tolallylsulfür $C_{14}H_{10}S$ und Thionessal $C_{26}H_{18}S$ auf. Wird durch Ac oder Jod nicht verändert (KLINGER, B. 10, 1878). Auch Blausäure, wässrige und conc. Salzsäure sind ohne Wirkung; beim Schmelzen mit Aetzkali w Benzylmercaptan und Benzyldisulfid gebildet (B.).

p-Chlorthiobenzaldehyd $C_7H_5ClS = C_6H_4Cl.CHS$. *Bildung.* Beim Ei trockenem Schwefelwasserstoff in eine Lösung von p-Chlorbenzaldehyd in abs kohol (BEILSTEIN, KUHLBERG, A. 147, 353). — Blass rosenrothes Pulver. U Alkohol, leicht löslich in Benzol.

m-Nitrothiobenzaldehyd $C_7H_5NO_2S = C_6H_4(NO_2).CHS$. *Bildung.* Bei von H_2S in eine alkoholische Lösung von m-Nitrobenzaldehyd (BERTAGNINI, — Graues Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt i niak sofort in Schwefelammonium und Trinitrohydrobenzamid.

Selenbenzaldehyd (Benzylidenselenid) $C_7H_6Se = C_6H_5.CHSe$. *Bil* Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und einer alkoholischen Lösung von Selenkali B. 8, 1165). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°. Unlöslich in Wa löslich in Alkohol und Aether. Ammoniak, sowie ein Gemenge von Blausäure säure sind ohne Einwirkung auf Selenbenzaldehyd.

2. Aldehyde C_8H_8O.

1. **o-Toluylsäurealdehyd** $CH_3.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von o-T $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Bleinitratlösung (RAYMAN, Bl. 27, 498). — **Flüssig. Sie**

Oxydation in o-Toluylsäure über. Wird von Natriumamalgam zu Tolylcarbinol lucirt.

.**uylsäurealdehyd** $CH_3.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Tolyl-$_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Bleinitratlösung (GUNDELACH, *Bl.* 26, 44; vrgl. GRIMAUX, . 7, 233). — Flüssig. Riecht nach Bittermandelöl. Siedep.: 199°. Spec. Gew. ·i 0°; = 1,024 bei 22°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. sich mit $NaHSO_3$. Geht durch Oxydation in m-Toluylsäure über.

uylsäurealdehyd $CH_3.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Durch Glühen von p-toluyl-cium mit ameisensaurem Calcium (CANNIZZARO, *A.* 124, 254). — Flüssig. Riecht . Siedep.: 204°. Zerfällt durch alkoholisches Kali in p-Toluylsäure und)inol. Oxydirt sich rasch an der Luft zu p-Toluylsäure.

uylsäurealdehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$. *Bildung.* Beim Glühen von α-toluyl-cium mit ameisensaurem Calcium (CANNIZZARO, *A.* 119, 254). Beim Behandeln der olverbindung $C_2H_5.C_6H_5.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 248). estillation von Phenyloxyakrylsäure mit verd. Schwefelsäure (BAEYER, *B.* 13, GLASER, *A.* 147, 100). $C_9H_8O_3 = CO_2 + C_8H_8O$. Beim Erhitzen von Phenyl- mit verd. Schwefelsäure auf 130° (ERLENMEYER, *B.* 13, 304). $C_9H_{10}O_3 =$ $'H_2O_2$ (Ameisensäure). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 205—207°; spec. 85 (RADZISZEWSKI, *B.* 9, 372). Siedep.: 193—194° (ÉTARD). Bleibt bei —10° efert bei der Oxydation mit HNO_3 Benzoësäure. — $C_8H_8O.NaHSO_3$. Blättchen Alkohol) (R.).

)nsationsprodukt $C_{24}H_{20}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Phenylmilch-$.CH_2.CH(OH).CO_2H$ mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° (ERLENMEYER, *B.* - Blättchen. Schmelzp.: 102°.

:immtsäurealdehyd $C_9H_{10}O = C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$. *Bildung.* Beim Zer-Propylbenzolverbindung $C_3H_7.C_6H_5.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, lüssig. Siedep.: 208°. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallisirte Verbindung.

de $C_{10}H_{12}O$.

ıinaldehyd (Cuminol) $C_3H_7.C_6H_4.CHO$. *Vorkommen.* Neben Cymol, im mmelöle (durch Destillation der Samen von Cuminum Cyminum bereitet) r, CAHOURS, *A.* 38, 70). Neben Cymol, im flüchtigen Oele des Wasserschier-ta virosa) (TRAPP, *A.* 108, 386). — *Darstellung.* Man destillirt Römischkümmelöl lepunkt auf 190° gestiegen ist und schüttelt dann den Rückstand mit conc. Natrium-g. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, presst ihn aus und zerlegt estillation mit Sodalösung oder verd. Schwefelsäure (KRAUT, *A.* 92, 67). — Flüssig. h Kümmelöl. Siedep.: 237°. Spec. Gew. = 0,9832 bei 0°, = 0,9727 bei 13,4° 94, 317). Wird von verdünnter Salpetersäure zu Cuminsäure, von Chromsäure alsäure oxydirt. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Cuminalkohol und Cumin-ıt, auf geschmolzenes Aetzkali getropft, unter Wasserstoffentwickelung in Cumin- Wird durch KCy in polymeres Cuminoïn umgewandelt. Beim Einleiten von Chlor in Cuminol scheint Chlorcuminol $C_6H_3Cl(C_3H_7).CHO$ zu entstehen (GER-AHOURS). P_2O_5 wirkt heftig auf Cuminol ein und verharzt es; bei wiederholtem über Chlorzink geht Cuminol in Cymol über (LUGININ, *Z.* 1867, 351). Giebt ndeln mit Blausäure und Salzsäure Phenylpropylglykolsäure $C_{11}H_{14}O_3$. Bei der g von Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entsteht Hydrocuminoïn ınd mit Sn und HCl Desoxycuminoïn.

nolkalium $C_{10}H_{11}O.K$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cuminol mit festem Aetz-Erwärmen von Cuminol mit Kalium, wobei eine heftige Reaktion eintritt (GERHARDT, — Gelatinöse Masse. Zerfällt mit Wasser sofort in Cuminol und Aetzkali. — Bei kung von Chlorcuminyl $C_{10}H_{11}O.Cl$ auf Cuminolkalium entsteht ein schweres Oel, $(C_{10}H_{11}O)_2$, das oberhalb 300° unter Zersetzung siedet. Es löst sich ziemlich leicht n Alkohol, wenig in kaltem. Bei gelindem Erwärmen mit wenig Kali zerfällt es in und Cuminol. $(C_{10}H_{11}O)_2 + KHO = C_{10}H_{11}O_2K + C_{10}H_{12}O$. — Auch bei der Ein-n Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf Cuminolkalium entsteht wesentlich Cuminyl *A.* 84, 102).

nol und Natrium. Trägt man Natrium in eine Lösung von Cuminol in Toluol let sich ein Gemisch von Cuminolnatrium uud Natriumcuminalkoholat, neben einem nyl $C_{20}H_{22}O_2$?). $2C_{10}H_{12}O + 2Na = C_{10}H_{11}O.Na + C_{10}H_{13}.ONa$. **Behandelt man das** t Wasser, so resultiren Cuminol, Cuminalkohol nnd Natron (CHURCH, *A.* 128, 300). ıwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Cuminollösung, [illegible] ein ıter Körper $C_{16}H_{18}O_2$, der aus Alkohol in grofsen Nadeln [illegible]

CXC. Aldehyd $C_nH_{2n-16}O$.

Diphenylessigsäurealdehyd $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2.CH.CHO$. *Bildung.* Entsteht, ne den isomeren Anhydriden (s. Hydrobenzoïn S. 1390), durch $^1/_2$ stündiges Kochen 1 Thl. Hydrobenzoïn oder Isohydrobenzoïn mit 20 Thln. Schwefelsäure (von 20 $C_{14}H_{12}(OH)_2 = C_{14}H_{12}O + H_2O$. — Das Produkt wird mit Wasser destillirt und Destillat mit Aether ausgeschüttelt (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 182). — Dünnflüs Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 315°. Zersetzt sich bei längerem Ko unter Abspaltung von Wasser. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Ae $CHCl_3$, Benzol. Wird von Oxydationsmitteln — wie Chromsäure, $KMnO_4$, Silbero — zu CO_2 und Benzophenon oxydirt. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzhy $(C_6H_5)_2.CH(OH)$, Diphenylmethan und nur sehr wenig Diphenylessigsäure.

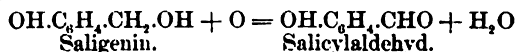
Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer in langen, feinen Nadeln krystallisire Verbindung, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Aus der alkoholischen Lö werden durch Aether Krystalle gefällt und die ätherische Lösung hält nun einen n freien Körper, der aus Alkohol krystallisirt und bei 180—190° oder bei 195—202° schi je nachdem der angewandte Diphenylessigsäurealdehyd aus Isohydrobenzoïn oder Hydrobenzoïn bereitet war.

Bei längerem Aufbewahren scheiden sich aus dem flüssigen Diphenylessigal kleine Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 167—168° (aus Isohydrob dargestellt) oder bei 212—214° (aus Hydrobenzoïn dargestellt) schmelzen. Es sin offenbar Condensationsprodukte und zwar ist der bei 212—214° schmelzende I sauerstoffreicher als der niedriger schmelzende. Beide Körper geben bei der Oxy mit Chromsäuregemisch Benzophenon. Der bei 167—168° schmelzende Körper mit Acetylchlorid ein in kleinen, leicht löslichen Nadeln krystallisirendes Acetylderiv bei 125—130° schmilzt.

Aldehyde mit 2 Atomen Sauerstoff.

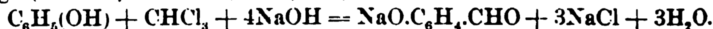
CXCI. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Oxydation der correspondirenden P alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ (mit Chromsäuregemisch):



$$OH.C_6H_4.CH_2.OH + O = OH.C_6H_4.CHO + H_2O$$
Saligenin. Salicylaldehyd.

Sie entstehen gleichfalls beim Digeriren von Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ mit Chlorofor Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 824).



$$C_6H_5(OH) + CHCl_3 + 4NaOH = NaO.C_6H_4.CHO + 3NaCl + 3H_2O.$$

Die Reaktion schliefst sich ganz der analogen Bildung von Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O$ Phenolen, Chlorkohlenstoff und Natronlauge an. Wie in letzterem Falle, so erfolg bei der Bildung von Aldehyden der Eintritt des Aldehydrestes CHO an der o- und p (in Beziehung auf die Hydroxylgruppe) des Phenols. Man wird demnach, im Allge aus jedem Phenol zwei Aldehyde erhalten, und nur, wenn eine Stelle bereits bes (wie im p-Kresol $C_6H_4(OH)H_2.CH_3$) resultirt nur ein Aldehyd.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ zeigen den allgemeinen Charakter der Aldehyde, d verbinden sich mit Alkalidisulfiten, mit NH_3 und organischen Basen. Von N amalgam werden sie in die zugehörigen Alkohole übergeführt. Auffallend ist, dass n lich die höheren Glieder der Reihe von den gewöhnlichen, flüssigen Oxydations langsam angegriffen werden. Am raschesten erfolgt die Oxydation zu Säuren C_nH durch Schmelzen mit Aetzkali.

Die o-Oxyaldehyde unterscheiden sich von den p-Oxyaldehyden dur gröfsere Löslichkeit in Wasser und die geringere Löslichkeit in Chloroform. Die aldehyde verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, die p-Oxyaldehyde nicht. Die aldehyde geben mit Natriumdisulfit schwerlösliche Doppelverbindungen; sie färb mit NH_3 tief gelb und lösen sich nur wenig in überschüssigem Ammoniak. Die aldehyde geben mit $NaHSO_3$ leichtlösliche Verbindungen und lösen sich leicht un los in Ammoniak (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 770). Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ ve

mit Basen zu ziemlich beständigen Salzen. Durch Behandeln ihrer Alkalisalze mit ...anhydriden oder Alkyljodüren wird der Wasserstoff des Hydroxyls leicht durch ...– oder Alkoholradikale vertreten.


$C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$.


$CH_3O.C_6H_4.CHO$.

Die Säurederivate werden durch Alkalien leicht verseift. Von großer Beständigkeit aber die Alkylderivate. Sie geben das Alkoholradikal nur bei starkem Erhitzen Säuren (HCl) aus. Im Gesammtverhalten schließen sich die Alkylderivate den Al...den $C_nH_{2n-8}O$ der einbasischen Säuren aufs Vollkommenste an. Der Anisaldehyd $O.C_6H_4.CHO$ zeigt fast alle Reaktionen des Bittermandelöls. Er geht, mit KCN in ...rung, in ein Condensationsprodukt $(C_8H_8O_2)_2$ über; er verbindet sich mit Ammoniak dem gleichen Schema $(3C_8H_8O_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{24}O_3N_2 + 3H_2O)$ und das entstehende ...ukt geht — ganz wie Hydrobenzamid — beim Erhitzen in eine isomere Base $C_{24}H_{24}N_2O_3$. Während p-Oxybenzaldehyd $OH.C_6H_4.CHO$ sich nicht mit Wasserdämpfen ver...tigt, ist p-Oxybenzaldehydmethyläther (Anisaldehyd) ein unzersetzt siedendes, mit ...serdämpfen leicht flüchtiges Oel.

...ldehyde $C_7H_6O_2 = OH.C_6H_4.CHO$.

o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd, salicylige Säure). *Vorkommen.* Im ...aeaöl (aus den Blüthen von Spiraea ulmaria) (ETTLING, *A.* 35, 247; vgl. PAGEN...CHER, *Berzel. Jahresb.* 18, 336; LÖWIG, *Berzel. Jahresb.* 20, 355); im Kraute verschie...er Spiraeaarten (Sp. digitata, Sp. lobata..) (WICKE, *A.* 83, 175). In der Wurzel und Stengeln von Crepis foetida (WICKE, *A.* 91, 374). — *Bildung.* Bei der Oxydation Saligenin $HO.C_6H_4.CH_2(OH)$ oder von Salicin (PIRIA, *A.* 30, 153). Entsteht, neben ...en anderen Produkten, bei der trockenen Destillation von Chinasäure (WÖHLER, *A.* 146). Entsteht, neben p-Oxybenzoëaldehyd, beim Versetzen einer Lösung von Phenol Natronlauge mit Chloroform (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 824). — *Darstellung.* Man ...rgießt in einer Retorte das Gemenge von 3 Thln. Salicin, 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 24 Thln. ...ser mit einem Gemisch von 4,5 Thln. Vitriolöl und 12 Thln. Wasser, lässt stehen, bis die ...ktion vorüber ist, und destillirt dann so lange, bis noch Oeltropfen übergehen, wobei man ...ch zutröpfelndes Wasser die Flüssigkeit auf gleicher Concentration erhält (SCHIFF, *A.* 150, ...). Die wässrige Schicht des Destillates giebt, für sich destillirt, eine neue Menge Salicyl...ehyd. Den Rest des im Wasser gelösten Aldehyds gewinnt man durch Fällen mit Bleizucker ...l etwas NH_3 (ETTLING) oder durch Ausschütteln mit Aether (SCHIFF). Setzt man die ...stillation mit Wasser zu lange fort, so wird der Salicylaldehyd durch *Furfurol* verunreinigt ...d die aus dem Aldehyd dargestellten Produkte röthen sich dann intensiv (SCHIFF, *A.* 210, 5). — Angenehm gewürzhaft riechendes Oel. Erstarrt bei —20° zu großen Krystallen. ...edep.: 196,5°; spec. Gew. = 1,1731 bei 13,5° (PIRIA). Nicht unbeträchtlich löslich in ...asser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Geht durch Oxydation Salicylsäure über und durch Behandeln mit Natriumamalgam in Saligenin (BEILSTEIN, ...EINECKE, *A.* 128, 179). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (TOLLENS, *B.* 14, 1950). ...ie wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett. Verbindet sich mit ...asen und Alkalidisulfiten. Verbindet sich mit Ammoniak und Alkoholbasen, unter ...asseraustritt. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Tetramethyldiamido-Diphenylkresol gebildet $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. Chlor und Brom wirken sub...tuirend ein. PCl_3 und Säurechloride entziehen Wasser und erzeugen Condensations...odukte. Die Einführung von Säureradikalen gelingt nur durch Anwendung von Säure...hydriden. Mit PCl_5 entsteht zunächst das Aldehydchlorid $OH.C_6H_4.CHCl_2$ (s. o-Kresol ...l.$C_6H_4.CH_3$) und dann das Toluolderivat $C_6H_4Cl.CH.Cl_2$ (HENRY, *B.* 2, 135). PBr_5 ...eugt nur Bromsalicylaldehyd.

Verbindungen mit Basen: ETTLING; PIRIA. — $Na.C_7H_5O_2.C_7H_6O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. ...ne Nadeln (E.). — $K.C_7H_5O_2 + H_2O$. Gelbe Tafeln. Wird im feuchten Zustande an der ...ft bald schwarz. Wird von CO_2 nicht verändert. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — ...$C_7H_5O_2.C_7H_6O_2$. Feine, gelblichweiße Nadeln (E.). — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, ...ig löslich in kaltem Wasser (P.). — $C_7H_5O_2.Pb(OH)$. Gelber Niederschlag, erhalten durch ...setzen von Salicylaldehyd mit Bleizucker und NH_3 (F.). Wird nach einiger Zeit körnig. $Cu(C_7H_5O_2)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit Kupfer...tat (E.). — Bräunlichgrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI, *A.* 85, 193. — $C_7H_6O_2.KHSO_3$. ...eln. Leicht löslich in kaltem Wasser und in warmem Alkohol, weniger in kaltem. Wird ...ch Säuren, Alkalien und auch schon beim Erwärmen mit Wasser zerlegt.

Essigsaurer Salicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_5 = C_7H_6O_2.(C_2H_3O)_2O$. *Bildung.* Durch ...itzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° (PERKIN, *A.* 146, 371). — Dicke ...eln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Destillirt unter theilweiser [illegible]

löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem. Wi von kalter, wässriger Kalilauge nicht angegriffen.

Methyläther $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Natri salzes $NaO.C_6H_4.CHO$ mit Methyljodid und Holzgeist auf 140° (PERKIN, *A.* 145, 3 — Flüssig. Siedep.: 238°. Besitzt einen sehr schwachen Geruch. Schwerer als Wa und darin nicht löslich. — Die Verbindung mit Kaliumdisulfit krystallisirt gut, ist leicht in kaltem Wasser, aber schwer in kaltem Alkohol.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_8O_2.(C_2H_3O)_2O$. *Darst lung.* Aus Salicylaldehydmethyläther und Essigsäureanhydrid bei 150° (PERKIN, *A.* 146, 3 — Prismen. Schmelzp.: 75°.

Aethyläther $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Glühen von sali äthyläthersaurem Calcium $(C_2H_5O.C_6H_4.CO_2)_2Ca$ mit Calciumformiat (GÖTTIG, *B.* 10 — Flüssig. Siedep.: 247—249°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Schwerer als Wa und darin unlöslich. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether (PER *A.* 145, 306). — $C_9H_{10}O_2.NaHSO_3 + xH_2O$. Prismen (aus Wasser).

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{16}O_5 = C_9H_{10}O_2.(C_2H_3O)_2O$. K Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alk leicht in heifsem. Wird von Kalilauge, in der Kälte, nicht angegriffen (P.).

Benzyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.CHO$. Flache, schiefrhombische men (aus Alkohol). Schmelzp.: 46°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in A Benzol und in siedendem Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser. Verbindet sic Alkalidisulfiten (PERKIN, *A.* 148, 24).

Acetylsalicylaldehyd $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Man übe das in Aether suspendirte, trockne Natriumsalz $NaO.C_6H_4.CHO$ mit Essigsäureanl und lässt das Gemenge 24 Stunden stehen (PERKIN, *A.* 148, 203). — Krystalli Masse. Schmelzp.: 37°. Destillirt unter geringer Zersetzung bei 253°. Sehr leicht in Aether, äufserst leicht löslich in Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali rasch in Componenten zerlegt. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_7H_5O + (C_2H$ *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetylsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid au (PERKIN); durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid au (BARBIER, *Bl.* 33, 53). — Feine Nadeln (aus Alkohol); vierseitige, schiefe Tafel Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 100—101°. Zerfällt bei der Destillation in Acetyls aldehyd und Essigsäureanhydrid. Löslich in Aether und Benzol; wenig löslich in Alkohol, leicht in heifsem. Wird von mäfsig starker Kalilauge in Essigsäure u Salicylaldehydacetat $C_7H_6O_2.C_4H_6O_3$ zerlegt.

Butyrylsalicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_3 = C_4H_7O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Aus salicylig Natrium und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 150, 82). — Flüssig. Siedep.: 260- In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von starker Ka sofort in seine Bestandtheile zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydr 150°, Salicylaldehydacetat $C_7H_6O_2.C_4H_6O_3$.

Benzoylsalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Aus dem tro Salze $C_7H_5O_2.Na$ und Benzoylchlorid (PERKIN, *A.* 145, 297). — Dickes Oel. Siedet halb 360°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich; sehr löslich in Alkohol und Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Durch Behandeln von freiem Salicylaldehyd mit Säurechloriden sollen nach CA (*A.* 108, 312) Säurederivate des Salicylaldehyds entstehen. Augenscheinlich werde in dieser Reaktion nur Condensationsprodukte des Salicylaldehyds (s. d.) gebildet.

Chlorsalicylaldehyd $C_7H_5ClO_2 = OH.C_6H_3Cl.CHO$. *Bildung.* Beim Ei von Chlor in Salicylaldehyd (PIRIA, *A.* 30, 169; LÖWIG, *Berz. Jahrb.* 20, 311). — winklige Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aeth Alkalien. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (BERTAGNINI, *A.* 85, 196). — Ba(C_7H Gelbes Krystallpulver.

Dichlorsalicylaldehyd $C_7H_4Cl_2O_2 = OH.C_6H_2Cl_2.CHO$. *Bildung.* Durc wirkung von überschüssigem Chlorwasser auf Salicylaldehyd (LÖWIG). — Dickes, Oel. Giebt mit Baryt eine in Wasser schwer lösliche Verbindung.

Bromsalicylaldehyd $C_7H_5BrO_2 = OH.C_6H_3Br.CHO$. *Bildung.* Beim giefsen von Salicylaldehyd mit Brom (PIRIA, *A.* 30, 171; LÖWIG, *P.* 46, 57; HE *Berz. Jahrb.* 25, 484). Bei der Einwirkung von PBr_5 auf Salicylaldehyd (I *B.* 2, 275). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 98—99° (HENRY). Unlö Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidi (BERTAGNINI).

hyläther $C_8H_7BrO_2 = CH_3O.C_6H_3Br.CHO$. *Darstellung.* Durch Versetzen von ehydmethyläther mit Brom (PERKIN, *A.* 145, 304). — Flache Prismen (aus Alkohol).).: 113—114,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem.

ıyläther $C_9H_9BrO_2 = C_2H_5O.C_6H_3Br.CHO$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyl- l Brom (PERKIN). — Flache, schiefe Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: Wenig löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

romsalicylaldehyd $C_7H_4Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.CHO$. *Bildung.* Beim Behan- Salicylaldehyd mit überschüssigem Brom (HEERLEIN, *Berzl. Jahrb.* 25, 486). — iche, lange, quadratische Prismen. Unlöslich in Wasser; in Alkohol und Aether löslich als Monobromsalicylaldehyd.

·osalicylaldehyde $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CHO$. *Bildung.* Beim Kochen l. Salicylaldehyd mit 3 Thln. Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen verdünnt ist, entstehen zwei Nitroaldehyde, welche man durch Krystallisiren ryumsalze trennt. Erst krystallisirt das Salz des *α*-Nitroaldehydes (MAZZARA, 488: vrgl. LÖWIG, *Berz. Jahrb.* 20, 314; BRIGEL, *A.* 135, 169.

itroaldehyd. Kleine gelbe Prismen. Schmelzp.: 105—107°. — $Ba(C_7H_4NO_4)_2$ Gelbrothe Prismen.

itroaldehyd. Nadeln. Schmelzp.: 123—125°. — $Ba(C_7H_4NO_4)_2 + 6H_2O$. Gelbe

bindungen von Nitrosalicylaldehyd mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI,)6.

.razosalicylaldehyd $C_{14}H_{12}N_2O_4 = (OH.C_6H_3N.CHO)_2$. *Bildung.* Durch Be- einer alkoholischen Lösung von Nitrosalicylaldehyd mit Natriumamalgam (BRIGEL, 59). — Feines, rothbraunes, amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol; löslich in Ammoniak. Wird beim Kochen mit starker Salzsäure

cylaldehyd und Ammoniak. Salicylaldehyd absorbirt 1 Mol. Ammoniakgas dung von $C_7H_6O_2.NH_3$. Die Masse schmilzt bei 30°, erstarrt wieder bei 100° lann in Hydrosalicylamid übergegangen (HERZFELD, *B.* 10, 1270).

ırasalicylamid (Salicylimid) $C_{21}H_{18}N_2O_3 = (OH.C_6H_4.CH)_3N_2$. *Bildung.* ıütteln von (1 Thl.) Salicylaldehyd mit (3—4 Vol.) Alkohol und (1 Thl.) wässrigem ık (ETTLING, *A.* 35, 261). — Hochgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer kaltem Alkohol, löslich in 50 Thln. heifsem Alkohol. Schmelzp.: 300°. Wird ünnten Säuren und Alkalien, in der Kälte, nicht angegriffen, zerfällt aber beim n mit conc. Säuren oder starker Kalilauge in NH_3 und Salicylaldehyd. Das Iydrosalicylamid absorbirt 3 Mol. Salzsäuregas; die entstandene Verbindung zerfällt er Luft in Salicylaldehyd und NH_4Cl (BODE, *J.* 1857, 318). Beim Erhitzen einer ·hen Lösung von Hydrosalicylamid mit Schwefelammonium entsteht die in hoch- adeln krystallisirende Verbindung $C_{21}H_{18}N_2SO_2$, die sich nicht in Wasser und ıber leicht in Alkohol löst. Säuren entwickeln daraus H_2S (BODE). Hydro- .d verbindet sich mit Basen. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Hydro- id werden durch Bleizucker gelbe Flocken gefällt (ETTLING). — $\overset{III}{Fe}.C_{21}H_{15}N_2O_3$. *ldung.* Man fällt eine mit NH_3 versetzte Lösung von Hydrosalicylamid in Alkohol ·hlorid, dem vorher Weinsäure und NH_3 zugesetzt worden sind. — Gelbrother Nieder- ird durch sehr verdünnte Säuren, in der Kälte, nicht angegriffen, beim Erwärmen wird ·ylaldehyd abgeschieden (E.). — $Cu_3(C_{21}H_{15}N_2O_3)_2.2NH_3$. *Bildung.* Durch Fällen von ·ylamid mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferacetat. — Dunkelgrüne, stark Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich unzersetzt in verd. HCl daraus durch Alkalien gefällt. Wird von verdünnter Kalilauge, selbst bei Siedehitze, ım zerlegt, zerfällt aber beim Erwärmen mit starken Säuren in CuO, NH_3 und Sali- l.

·hlorhydrosalicylamid $C_{21}H_{15}Cl_3N_2O_3 = (OH.C_6H_3Cl.CH)_3N_2$. *Bildung.* Beim en von Ammoniakgas über Chlorsalicylaldehyd (PIRIA, *A.* 30, 173). — Kleine ıuppen (aus Aether). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zer- ı Erwärmen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Chlorsalicylaldehyd.

·romhydrosalicylamid $C_{21}H_{15}Br_3N_2O_3$. *Bildung.* Aus Bromsalicylaldehyd (PIRIA). — Gleicht vollkommen dem Trichlorsalicylamid.

rosalicylamidtriäthyläther $C_{27}H_{30}N_2O_3 = (C_2H_5O.C_6H_4.CH)_3.N_2$. *Bildung.* 12-stündigem Stehen von Salicylaldehydäthyläther mit alkoholischem Ammoniak *A.* 145, 308). — Kleine, schiefe Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, heifsem. Löst sich in Salzsäure, aber nicht in kalter Kalilauge. Geht beim Er- f 160—165° über in das isomere

ıylsalidin $C_{27}H_{30}N_2O_3$. Amorph. Das salzsaure Salz ist amorph, [redacted]

in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $(C_{27}H_{30}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Blassorangefarben schwach krystallinisches Pulver.

Isoamylamin wirkt sehr lebhaft auf Salicylaldehyd ein. — Mit Kupfersalicy $Cu(O.C_6H_4.CHO)_2$ verbindet es sich sehr heftig zu **Kupfersalhydramylid** $Cu(O.C_6$ $CH.N.C_5H_{11})_2$, einem gelbgrünen Krystallpulver (SCHIFF, *A.* 150, 197).

Salhydranilid $C_{13}H_{11}NO = (OH.C_6H_4.CH)N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärm von Salicylaldehyd mit Anilin (SCHISCHKOW, *A.* 104, 373). — Hellgelbe Krystalle, löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. SCHIFF (*A.* 150, 194) erhielt diesen Kö nur als röthliches oder braungelbes, dickes Oel. Indifferent. Wird von Säuren in An und Salicylaldehyd gespalten.

Kupfersalhydranilid $Cu(O.C_6H_4.CH.N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Ku salicylür $(C_7H_5O_2)_2Cu$ mit Anilin (SCHIFF, *A.* 150, 197). — Olivengrünes, unlösliches Kry pulver. Wird von verdünnten Säuren in CuO und Salhydranilid zerlegt.

Salhydranilid verbindet sich mit Blausäure zu $C_{13}H_{11}NO.HCN$. Die Verbind bildet Blättchen, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether (HAARMANN, *B.* 6, 339).

Salhydranilidäthyläther $C_{15}H_{15}NO = C_2H_5O.C_6H_4.CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus cylaldehydäthyläther und Anilin (SCHIFF, *A.* 150, 195). — Dickes Oel. Unlösli Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether. Indifferent.

Bromsalhydranilid $C_{13}H_{10}BrNO = OH.C_6H_3Br.CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus salicylaldehyd und Anilin (HAARMANN, *B.* 6, 339). — Ziegelrothe Nadeln (aus Al

Salhydronitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = OH.C_6H_4.CH.N.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Au cylaldehyd und p-Nitranilin (HAARMANN). — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.:

Salhydräthylanilid $C_{23}H_{26}N_2O = OH.C_6H_4.CH\left(N\left\langle{C_2H_5 \atop C_6H_5}\right.\right)_2$. *Bildung.* Au cylaldehyd und Aethylanilin (SCHIFF, *A.* 150, 195). — Braungelbes Oel.

Salhydräthylanilidäthyläther $C_{25}H_{30}N_2O = C_2H_5O.C_6H_4.CH\left(N\left\langle{C_2H_5 \atop C_6H_5}\right.\right)_2$. *Bil* Aus Salicylaldehydäthyläther und Aethylanilin (SCHIFF). — Dickes Oel, unlöslich in und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salhydrotoluid $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH.N(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Salicyla und p-Toluidin (JAILLARD, *Z.* 1865, 440). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren lösen den in der Kälte und zerlegen ihn in der Hitze. — $(C_{14}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Salicylaldehyd und Harnstoff (SCHIFF, *A.* 151, 199). 1. **Salicyldiureïd** C_9H $+ H_2O = OH.C_6H_4.CH(N_2H_3.CO)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wä Harnstofflösung mit Salicylaldehyd. — Kugelige Aggregate kleiner Nadeln. Verli Krystallwasser im Vacuum. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser mehr in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in seine Compo — $Cu(C_9H_{11}N_4O_3)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung des Diureïds mit Kupf — Grüner, krystallinischer Niederschlag. Wird von Salpetersäure in Harnstoff, CuO un cylaldehyd zerlegt.

Salicyldiureïdäthyläther $C_{11}H_{16}N_4O_3 + H_2O = C_2H_5O.C_6H_4.CH(CO.N_2H_3)_2$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Harnstoff (in conc. wässriger Lösu Kleine, atlasglänzende Krystalle. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Metalls keine Fällung.

2. **Disalicyltriureïd** $C_{17}H_{21}N_6O_5 = (OH.C_6H_4.CH)_2(N_2H_3.CO)_3$. *Bildung.* Durch zen von Harnstoff mit Salicylaldehyd. — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Di holische Lösung giebt mit Kupferacetat einen olivengrünen, krystallinischen Nied $Cu.C_{17}H_{19}N_6O_5$.

Salicylaldehyd und Blausäure. **Cyanosalicyl** $C_8H_5NO_2 = C_6H_4(CN).C$ *Bildung.* Bei der Einwirkung von Bromcyan auf eine Lösung von Kaliums $C_7H_5O_2.K$ in absolutem Alkohol (CAHOURS, *A.* 108, 318). — Gelbliche Schuppen. in Alkohol. Sehr schwache Base.

Beim Behandeln von Kupfersalicylür mit einer conc. wässrigen Lösung von cyan beobachtete SCHIFF (*A.* 150, 199) die Bildung von Salicylaldehyd. $(C_7H_5O$ $2CNCl + 2H_2O = 2C_7H_6O_2 + CuCl_2 + 2CNOH$. Wurde Chlorcyan über Kupfers bei 100—120° geleitet, so entstand Chlorsalicylaldehyd. $(C_7H_5O_2)_2Cu + 2CNCl = 2C$ $+ Cu(CN)_2$ (SCHIFF).

Gelbes Hydrocyansalid $C_{22}H_{16}N_2O_3$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von salicylamid mit Blausäure und Salzsäure. $C_{21}H_{18}N_2O_3 + CNH + HCl = C_{22}H_{16}$ NH_4Cl (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 170). — Orangegelbe, sehr feine Nadeln (

»1). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. Indifferent. Sehr ändig. Löst sich in Kalilauge und entwickelt, beim Kochen damit, Ammoniak. Wird Barytwasser und Salzsäure, selbst bei hoher Temperatur, nicht angegriffen.

Braunes Hydrocyansalid $C_{22}H_{16}N_2O_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von em Hydrocyansalid mit Alkohol (BEILSTEIN, REINECKE). — Lange, stark glänzende, ne Nadeln. In Alkohol viel leichter löslich als die gelbe Modifikation. Sehr beständig.

Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung Salicylaldehyd mit etwas Cyanammonium (HAARMANN, *B.* 6, 341). $3C_7H_6O_2 + NH_3$ HCN = $C_{22}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O$. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 143°. Unlöslich in sser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{29}H_{21}N_3O_3$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von trocknem Cyanmonium mit den Dämpfen von Salicylaldehyd, bei gewöhnlicher Temperatur. $4C_7H_6O_2$ $2NH_3 + HCN = C_{29}H_{21}N_3O_3 + 5H_2O$ (HAARMANN). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). melzp.: 168°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und er Kalilauge. Zerfällt beim Kochen mit concentrirten Säuren oder Alkalien in NH_3, N und Salicylaldehyd.

Verbindung gebildet aus Salicylaldehyd, p-Nitranilin und Blausäure: HAARMANN.

Bromthiosalicylaldehyd $C_7H_5BrOS = OH.C_6H_3Br.CHS$ und **Dibromthiosalicyl-ehyd** $C_7H_4Br_2OS.H_2S$ entstehen, wenn man Brom- oder Dibromsalicylaldehyd in ohol löst, die Lösung mit NH_3 sättigt und dann H_2S einleitet (HEERLEIN, *Berz. resb.* 25, 487). — Beide Körper sind amorph und lösen sich in Kalilauge unter Zerzung.

Salicylaldehyd und Amidosäuren. 1. **o-Oxybenzylen-m-Amidobenzoësäure** $H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-amidobenzoërem Helicin mit Emulsinlösung bei 40—45°. Wird leichter erhalten durch Versetzen er 60° warmen, 5—8procentigen Lösung von m-Amidobenzoësäure mit einer warmen, srigen Salicylaldehydlösung (SCHIFF, *A.* 210, 114). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 0°. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. rbindet sich mit Basen.

2. **o-Oxybenzylenamidosalicylsäure** $C_{14}H_{11}NO_4 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(OH).CO_2H$. *ildung.* Beim Versetzen äquivalenter Mengen salzsaurer Amidosalicylsäure (1, 2, 5) mit alicylaldehyd und (1 Mol.) Natronlauge (SCHIFF). — Nadeln, die sich beim Trocknen omgelb färben. Schmilzt bei 245° unter Zersetzung. Aeufserst löslich in Alkohol nd Benzol.

Condensationsprodukte des Salicylaldehyds. 1. **Disalicylaldehyd** (Parasalicyl) $C_{14}H_{10}O_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Kupfersalicylür $Cu(C_7H_5O_2)_2$ ETTLING, *A.* 53, 77). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* 78, 228), cetylchlorid oder Succinylchlorid (PERKIN, *A.* 145, 299), PCl_3 (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 42) uf Salicylaldehyd. $2C_7H_6O_2 = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 28° (Z.), 130° (P.). Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser und Kalilauge. leibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Leicht löslich in Alkohol und ether. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Acetylchlorid bei 130° angeriffen (PERKIN).

2. **α-Salylsäure** $C_{14}H_{14}O_5$. *Bildung.* Hatte sich, neben sehr wenig β-Salylsäure, ebildet bei 12jährigem Stehen von Salicylaldehyd unter Wasser. $2C_7H_6O_2 + H_2O =$ $_{14}H_{14}O_5$ (STAEDELER, *A. Spl.* 7, 164). Der Aldehyd wurde in Natron gelöst, durch CO_2 er unveränderte Salicylaldehyd abgeschieden und dann durch Schütteln mit Aether entrnt. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heifsem Alkohol handelt und das in Lösung gegangene Salz durch H_2SO_4 zerlegt. Beim Umkrystallien der gefällten Säure schied sich zunächst α-Salylsäure ab. — Kleine vierseitige Prismen er Tafeln. Schmelzp.: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung Wasser wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Ag_2.C_{14}H_{12}O_5$. Käsiger Niederschlag. st sich in heifsem Wasser und krystallisirt, beim Erkalten, in äufserst feinen Nadeln.

3. **β-Salylsäure** $C_{21}H_{22}O_6$. *Bildung.* Beim Schütteln von altem Salicylaldehyd r 12 Jahre unter Wasser gestanden hatte) mit 3procentigem Natriumamalgam. (Frisch reiteter Salicylaldehyd giebt mit Natriumamalgam nur Saligenin.) $3C_7H_6O_2 + 2H_2O$ $C_{21}H_{22}O_6$ (STAEDELER, *A. Spl.* 7, 160). Das Rohprodukt wird in Wasser gelöst, mit), gesättigt und durch Aether das gebildete Saligenin ausgezogen. — Bildet, bei langnem Anschiefsen, breitstrahlige Krystallbüschel. Schmelzp.: 94—95°. Schwer löslich kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die heifs gesättigte wässrige Lösung bt sich beim Erkalten stark milchig. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette rbung. — $Ag_3.C_{21}H_{19}O_6$. Niederschlag, ziemlich löslich in heifsem Wasser und daraus in inen Krystallwarzen anschiefsend.

Farbstoff aus Salicylaldehyd, Phenol und Schwefelsäure: LIEBERMA *B.* 9, 801; 11, 1436.

2. **m-Oxybenzaldehyd.** *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Oxybenzoësäure d Natriumamalgam, in schwach saurer Lösung (SANDMANN, *B.* 14. 969). — Krystalli Siedep.: 240°. Sehr zersetzlich.

3. **p-Oxybenzaldehyd.** *Bildung.* Entsteht, neben Salicylaldehyd, beim Erwä von Phenol mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 824). — *I stellung.* Man giefst allmählich 30 Thle. Chloroform in eine auf 50—60° erwärmte L von 20 Thln. Phenol in 60 Thln. NaOH und 120 Thln. Wasser, kocht schliefslich ¹, St lang und destillirt das freie Chloroform ab. Den Rückstand säuert man mit H_2SO_4 stark a destillirt Phenol und Salicylaldehyd ab. Den Rückstand filtrirt man heifs vom Harz ab schüttelt das Filtrat mit Aether aus (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 63). — Nadeln Wasser). Schmelzp.: 115—116° (R., T.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht heifsem, leicht in Alkohol und Aether (BÜCKING, *B.* 9, 528). Wird der äther Lösung durch Schütteln mit Alkalidisulfitlösung entzogen, bildet aber mit Na keine schwer lösliche Doppelverbindung. Sublimirt unzersetzt. Riecht aromatisch. wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Reducirt ammo lische Silberlösung. Flüssige Oxydationsmittel wirken nur langsam ein, beim Sch mit Aetzkali wird aber leicht p-Oxybenzoësäure gebildet. Verbindet sich mit Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Tetramethyldiamido-p-Dip kresol gebildet $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$.

Hydro-p-Oxybenzoïn $C_{14}H_{14}O_4$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht bei handeln von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd, gemischt mit **mehr** als 10 Thln. Wasse Natriumamalgam. (Bei Anwendung von 10 Thln. Wasser erhält man nur p-Oxybe kohol $OH.C_6H_4.CH_2.OH$) (HERZFELD, *B.* 10, 1268). Man zerlegt das Natriumsalz $HCl.2C_7H_6O_2 + H_2 = C_{14}H_{14}O_4$. — Krystalle. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in dem Wasser, schwerer in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und gar nicht in Aether.

Methyläther (Anisaldehyd) $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* F Oxydation von Anethol (Anisöl) (CAHOURS, *A.* 56, 307) oder von Anisalkohol $C_6H_4.CH_2(OH)$ (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* 98, 189). Beim Glühen von anis Kalk mit ameisensaurem Kalk (PIRIA, *A.* 100, 105). Beim Kochen von p-Oxybenza mit Kali, Jodmethyl und Holzgeist (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 63). — *Darst* Man giefst 1 Thl. Anisöl in ein kaltes Gemisch von 2 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 3 Thln. Vitriol 8—8,5 Thln. Wasser und schüttelt. Tritt keine Erwärmung mehr ein, so giebt man die Hä Volumens Wasser hinzu und destillirt, indem man stets so viel neues Wasser zufliefsen l überdestillirt. Das Destillat wird einige Male rektificirt und der rohe Aldehyd für sich fangen. Man schüttelt ihn mit conc. Natriumdisulfitlösung, presst die nach 24 Stunden schiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit starkem Alkohol und zerlegt sie mit Sod (ROSSEL, *A.* 151, 28). — Flüssig. Siedep.: 247—248° bei 733,5 mm; spec. G 1,1228 bei 18° (ROSSEL). Riecht aromatisch. Sehr wenig löslich in kaltem leichter in heifsem. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Ab an der Luft rasch Sauerstoff. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Anisalkoh Anissäure. Wird durch Cyankalium in Anisoïn $C_{16}H_{16}O_4$ umgewandelt. Verbind mit Ammoniak und Alkoholbasen in derselben Weise wie Bittermandelöl. Wi Natriumamalgam in Hydranisoïn und Isohydranisoïn $C_{16}H_{18}O_4$ umgewandelt. Mi und Salzsäure entsteht $C_{16}H_{16}O_3$. Zerfällt bei Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 19 in CH_3Cl und p-Oxybenzaldehyd (BÜCKING, *B.* 9, 528). — Verhalten gegen CAHOURS, *A.* 70, 48.

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI, *A.* 85, 286. — $C_8H_8O_2$.N Glänzende Blättchen. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in einer kalten, ge Lösung von $NaHSO_3$. Löslich in Alkohol. Wird durch Alkalien und Säuren sch zersetzt.

Anisaldehydhydrocyanid $C_8H_8O_2.HCN$ — s. Nitril der p-Oxymandelsäure

Reduktionsprodukte des Anisaldehydes. 1. **Hydranisoïn** $C_{16}H_{18}O_4$ *dung.* Entsteht, neben Isohydranisoïn, beim Behandeln von Anisaldehyd mit N amalgam und etwas Wasser. Aether nimmt aus dem Reduktionsprodukt nur d hydranisoïn auf. $2C_8H_8O_2 + H_2 = C_{16}H_{18}O_4$. Lässt man, bei der Reaktion, das fort, so entsteht überwiegend Hydranisoïn (ROSSEL, *A.* 151, 36; SAMOSADSKY, 678; 1868, 643). — Sehr dünne, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 168° (R.); 1 Kaum löslich in kaltem Wasser oder Aether, etwas löslich in beiden bei Si Wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heifsem. Liefert beim Kochen mit säuregemisch Anisaldehyd und Anissäure. Zerfällt bei der Destillation unter Abs

nisaldehyd. Beim Behandeln mit PCl_5 wird Chloranisyl $C_8H_7O_2.Cl$ gebildet (S.). lt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure um in

soxyanisoïn $C_{16}H_{16}O_3 = (CH_3O.C_6H_4.CH)_2O$ (?). Nadeln. Schmelzp.: 95°. Leicht in Alkohol und Aether. Liefert beim Kochen mit Chromsäuregemisch Anisaldehyd aissäure (ROSSEL).

ohydranisoïn $C_{16}H_{18}O_4$. *Bildung.* Siehe Hydranisoïn. — Kleine Prismen (aus atem Alkohol). Schmelzp.: 110° (R.); 125° (S.). Leicht löslich in Alkohol und In siedendem Wasser löslicher als Hydranisoïn. Verhält sich gegen Chrom- emisch und beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wie Hydranisoïn.

erbindung $C_{16}H_{16}O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Anisalkohol und einem Harz, behandeln von Anisaldehyd mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure. Bildet sich auf Weise aus Hydranisoïn. $2C_8H_8O_2 - O = C_{16}H_{16}O_3$ (SAMOSADSKY, *Z.* 1868, 644). rystallinisch. Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Aether, äufserst schwer löslich in l.

ishumin $C_{18}H_{14}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Acetylchlorid)° (ROSSEL, *A.* 151, 47). — Schwarze Masse mit glänzend muscheligem Bruch. Un- in Wasser, Alkohol, Aether, NH_3 und Natron.

etyl-p-Oxybenzaldehyd $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Man lässt des Kaliumsalzes $KO.C_6H_4.CHO$ mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid 24 Stunden in lte stehen (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 64). Aus p-Oxybenzaldehyd und Essig- hydrid bei 180° (BARBIER, *Bl.* 33, 54). — Flüssig. Siedep.: 264—265° (T., H). t nicht bei 21°. Giebt mit $NaHSO_3$ eine schwer lösliche Verbindung. Wird Kalilauge leicht in Essigsäure und p-Oxybenzaldehyd zerlegt.

rbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{14}O_6 = C_9H_8O_3.C_4H_6O_3$. *Bildung.* -4stündigen gelindem Erhitzen von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd mit 3 Thln. Essig- hydrid (TIEMANN, HERZFELD). — Flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 93—94°. löslich in Aether, heifsem Alkohol und heifsem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, h in kaltem Wasser. Wird von alkoholischer Kalilauge in Essigsäure und p-Oxy- lehyd zerlegt. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit.

ibstitutionsprodukte des p-Oxybenzaldehyds (HERZFELD, *B.* 10, 2196).

oxybenzaldehyd $C_7H_5ClO_2 = OH.C_6H_3Cl.CHO$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von as über trockenen p-Oxybenzaldehyd, unter Abkühlen. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 49°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$; schwer in kaltem Wasser und CS_2. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett . Absorbirt zwei Moleküle Ammoniakgas unter Bildung einer krystallisirten dung, die von Säuren und Alkalien in NH_3 und Chloroxybenzaldehyd zerlegt wird.

omoxybenzaldehyd $C_7H_5BrO_2 = OH.C_6H_3Br.CHO$. Lange Nadeln (aus wässrigem l). Schmelzp.: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, fast h in Wasser. Bildet mit $NaHSO_3$ eine leicht lösliche Verbindung. Verbindet it Basen. Das Natriumsalz wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

ethyläther (Bromanisaldehyd) $C_8H_7BrO_2 = CH_3O.C_6H_3Br.CHO$. *Bildung.* isaldehyd und Brom (CAHOURS, *A.* 56, 308). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). rt unzersetzt.

doxybenzaldehyd $C_7H_5JO_2 = OH.C_6H_3J.CHO$. *Bildung.* Bei mehrstündigem i von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd mit 2 Thln. Jod, 20 Thln. Alkohol und 60 Thln. . — Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 198—199°. Schwer löslich in Wasser nzol, leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Schmelzen mit wässrigem Kali in atechusäure $C_7H_6O_4$ über.

itrooxybenzaldehyd $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CHO$. *Darstellung.* Man er- p-Oxybenzaldehyd mit 1,5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), welche mit der fünf- Wassermenge verdünnt ist (MAZZARA, *J.* 1877, 617). — Man mischt 3 Thle. Oxybenz- mit 20 Thln. Vitriolöl und setzt tropfenweise conc. Salpetersäure hinzu (HERZFELD, *B.* 69). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140,5°. Leicht in Alkohol und heifsem Wasser; wenig löslich in Aether, $CHCl_3$. Die wässrige ; giebt mit Eisenchlorid eine röthliche Färbung. — $K.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Goldgelbe — $Ag.C_7H_4NO_4$. Gelber Niederschlag.

Oxybenzaldehyd und Basen. p-Oxybenzaldehyd absorbirt 1 Mol. Ammoniak- Die **Verbindung** $C_7H_6O_2.NH_3$ verliert beim Verdampfen alles Ammoniak (HERZ- *B.* 10, 1270).

ilid $C_{13}H_{11}NO = OH.C_6H_4.CH.N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer äthe- Lösung von 3 Thln. Anilin und 4 Thln. p-Oxybenzaldehyd (HERZFELD, *B.* 10, — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 190—191°. Fast unlöslich in Wasser, schwer in Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether.

p-**Toluid** $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH.N(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Oxybenz und p-Toluidin (HERZFELD, *B.* 10, 2196). — Orangefarbene, quadratische Blätt Alkohol), Sehr schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol, leichter in Aether, und in heifsem Alkohol. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in p-Toluidin Oxybenzaldehyd zerlegt.

Anishydramid $C_{24}H_{24}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.CH)_3N_2$. *Bildung.* Bei längerem von Anisaldehyd mit conc. wässrigem Ammoniak (CAHOURS, *A.* 56, 309). — Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, Aether und in conc. Salzsäure. Sd 120° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128).

Anisin $C_{24}H_{24}N_2O_3$. *Bildung.* Bei zweistündigem Erhitzen von Anishydr 165—170° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128). — Prismen. Kaum löslich in siedendem schwer in Aether, löslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Schmeckt b $C_{24}H_{24}N_2O_3.HCl + H_2O$. Nadeln; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — (C HCl)$_2$.PtCl$_4$. Hellorangefarbene Blättchen. Wenig löslich in Alkohol.

Anishydranilid $C_{14}H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.CH.N.C_6H_5$. Goldgelbe Krystall löslich in Alkohol (SCHIFF, *A.* 150, 195).

Anisaldehyd und Acetamid $C_{12}H_{16}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO.CH$ *dung.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit (2 Mol.) Acetamid auf 120—180° (S *A.* 154, 80). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Alkohol und Aeth löslich in heifsem Wasser. Wird von Salzsäure, aber nicht durch Alkalien zerl

Anisaldehyd und Urethan $C_{14}H_{20}N_2O_5 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO_2.C_2H$ *dung.* Durch Vermischen von Anisaldehyd mit Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ und w säure (BISCHOFF, *B.* 7, 1080). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus heifsem, Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. in conc. Säuren, zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren.

Anisaldehyd und Harnstoff (SCHIFF, *A.* 151, 198). 1. **Anisodiureïd** ($= C_8H_8O(NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Bei längerem Stehen einer mit Anisal wenig Essigsäure versetzten wässrigen Harnstofflösung. — Gelbliche Krystallblätte bei längerem Auswaschen mit Wasser Harnstoff.

2. **Dianisotriureïd** $C_{19}H_{24}N_6O_5 = (NH.CO.NH_2)_2(C_8H_8O)_2(NH.CO.NH)$. D Durch Schmelzen von Harnstoff mit Anisaldehyd. — Krystallmasse; beständig.

Anisaldehyd und Benzamid $C_{22}H_{20}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.C_7H$ *dung.* Durch Erhitzen von 13,6 Thln. Anisaldehyd mit 24,2 Thln. Be 120—180° (SCHUSTER, *A.* 154, 82). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schm Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in kochendem Alkohol. Verändert beim Kochen mit Alkalien, wird aber von Salzsäure zerlegt unter Abscheidun aldehyd.

Farbstoff aus p-Oxybenzaldehyd, Phenol und Schwefelsäure: LIEBE 11, 1437.

2. Aldehyde $C_8H_8O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).CHO$.

1. p-**Oxy**-o-**Toluylaldehyd** (m-Homo-p-Oxybenzaldehyd) (COH : 1 : 2 : 4). *Bildung.* Entsteht, neben o-Oxy-p-Toluylaldehyd, beim Erhitzen m-Kresol mit 50 Thln. NaOH, 150 Thln. Wasser und 30—40 Thln. Chlorofor SCHOTTEN, *B.* 11, 773). — Flache, tafelförmige Blättchen (aus Wasser). Sch Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, weniger leic form. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellrosarothe Färb löslich in NH_3 zur farblosen Flüssigkeit. Wird von gewöhnlichen Oxyd nur schwer angegriffen, geht aber beim Schmelzen mit Kali leicht in p-C säure über.

2. (v-)o-**Oxy**-m-**Toluylaldehyd** (o-Homosalicylaldehyd) (COH : 1 : 2 : 3). *Bildung.* Entsteht, neben p-Oxy-m-Toluylaldehyd, aus o-Kresol und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN). — Krystalle. Schmelzp.: 17°; Sie 209°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, $CHCl_3$. Giet chlorid eine bläuliche Färbung. Löst sich mit tiefgelber Farbe in Ammoni stehende Ammoniakverbindung ist wenig löslich in überschüssigem Amm beim Schmelzen mit Aetzkali in (v-)o-Oxy-m-Toluylsäure über.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3)CHO$. Flüssig. Siedep.: 267°. I im Kältegemisch. Verbindet sich mit Natriumdisulfit (BARBIER, *Bl.* 33, 54)

3. (a-)o-**Oxy**-m-**Toluylaldehyd** (p-Homosalicylaldehyd) (CHO : O 2 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Kresol mit Chloroform und Natr MANN, SCHOTTEN). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol 56°; Siedep.: 217—218°. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

en mit Kali in (a-)o-Oxy-m-Toluylsäure über. Löslichkeit und Verhalten gegen
ɜ bei (v-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd. Derivate: SCHOTTEN, *B.* 11, 785.
:hyläther $C_9H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CHO$. *Bildung.* Durch Kochen von
ylaldehyd mit Kali, Jodmethyl und Holzgeist. — Flüssig. Siedep.: 254°.
tat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. *Bildung.* Durch Vermischen des
n Kaliumsalzes mit Essigsäureanhydrid. — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol).
p.: 57°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Wird von Natronlauge leicht
Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallinische, schwer lösliche Verbindung.
igsaures Acetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_{10}H_{10}O_3.C_4H_6O_3$. *Darstellung.* Durch mehr-
Sieden von 1 Thl. Oxytoluylaldehyd mit Essigsäureanhydrid. — Krystalle. Schmelzp.:
rd durch Natronlauge und siedendes Wasser leicht zerlegt. Verbindet sich nicht
alidisulfiten.

rooxytoluylaldehyd $C_8H_7NO_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CHO(CHO:OH:NO_2:$
$1:2:3:5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Oxytoluylaldehyd mit conc. Salper-
. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in
Wasser, wenig löslich in heifsem. Giebt mit Eisenchlorid eine ganz schwache,
Färbung. — Das Silbersalz ist ein rother Niederschlag.

Oxy-m-Toluylaldehyd (o-Homo-p-Oxybenzaldehyd) ($CHO:CH_3:OH = 1:$
Bildung. Entsteht, neben (v-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd, aus o- Kresol, Chloroform
tronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:
iebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Löslichkeit und Verhalten gegen
iak wie bei p-Oxy-o-Toluylaldehyd.
etat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalze
.Na und Essigsäureanhydrid (STAATS, *B.* 13, 138). — Feine Nadeln (aus verdünn-
cohol). Schmelzp.: 39—40°. Ist nach BARBIER (*Bl.* 33, 55) flüssig, siedet bei 275°
bindet sich mit $NaHSO_3$.
rooxytoluylaldehyd $C_8H_7NO_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CHO(CHO:CH_3:OH:$
$1:3:4:5)$. *Darstellung.* Wie bei (a-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd (SCHOTTEN, *B.* 11, 789).
e, gelblichweifse Nadeln. Schmelzp.: 152°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer
in siedendem. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Verbindet sich mit
$_3$.

Oxy-p-Toluylaldehyd (m-Homosalicylaldehyd) ($CHO:OH:CH_3 = 1:2:4$).
ng. Entsteht, neben p-Oxy-o-Toluylaldehyd, aus m-Kresol, $CHCl_3$ und Natron-
TIEMANN, SCHOTTEN). — Krystalle. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 222—223°. Giebt
enchlorid eine violette Färbung. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in o-Oxy-
lsäure über. Löslichkeit und Verhalten gegen NH_3 wie bei (a- und v-)o-Oxy-
ylaldehyd.

Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_2$.

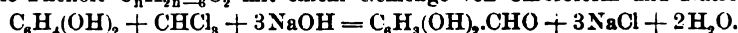
ıtalsäurealdehyd $C_8H_6O_2$ — s. S. 1547.

htalaldehyd $C_8H_5(NO_2)O_2$ — siehe (v-)Nitrophtalsäure S. 1543.

Aldehyde mit 3 Atomen Sauerstoff.

CXCII. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$.

eichwie die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ dargestellt werden
, so gelingt auch die Darstellung der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Einführung des
drestes CHO in die zweiatomigen Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$. Man behandelt zu diesem
die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ mit einem Gemenge von Chloroform und Natronlauge:



$$C_6H_4(OH)_2 + CHCl_3 + 3NaOH = C_6H_3(OH)_2.CHO + 3NaCl + 2H_2O.$$

ıier erfolgt der Eintritt des Aldehydrestes CHO an der o- oder p-Stelle im Ver-
ı zu einer der Hydroxylgruppen. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppen kann durch
l- und Säureradikale ersetzt werden. Die alkylirten Aldehyde zeigen eine grössere
ligkeit im freien Zustande als die Stammsubstanzen. Sie entstehen bei der Oxy-

Vanillinäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3O)(C_2H_5O).C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von Vanillinkalium mit Jodäthyl und absolutem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1129). — Prismen. Schmelzp.: 64—65°. Sublimirt unzersetzt. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetvanillin $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3O).C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von bei 100° getrocknetem Vanillinnatrium $C_8H_7O_3.Na$ mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 647). — Grofse, platte Nadeln. Schmelzp.: 77°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. Beim Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure entsteht Essigäther.

Essigsaures Acetvanillin $C_{14}H_{16}O_7 = (CH_3O).C_6H_3(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Acetvanillin bei mehrstündigem Erhitzen von Vanillin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1143). Man fällt das Produkt mit Wasser, löst den Niederschlag in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfitlösung, wodurch Vanillin und Acetvanillin entfernt werden. — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 88—89°. Riecht nicht nach Vanille.

Protokatechualdehyd-Methylenäther (Piperonal) $C_8H_6O_3 = CH_2{<}{O \atop O}{>}C_6H_3.$CHO. *Bildung.* Bei der Oxydation von Piperinsäure mit Chamäleonlösung CH_2.$C_6H_3.C_4H_4.CO_2H + O_8 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHO + 2CO_2 + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) $+ H_2O$ (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 35). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. piperinsaures Kalium in 40 Thln. heifsem Wasser und fügt, unter beständigem Umrühren, langsam eine Lösung von 2 Thln. $KMnO_4$ in 40 Thln. Wasser hinzu. Der Niederschlag wird abfiltrirt, anhaltend mit heifsem Wasser gewaschen und das Filtrat destillirt. Das erste Destillat scheidet nach 24stündigem Stehen in der Kälte, einen Theil Piperonal ab. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der wässerigen Destillate mit Aether. — Zolllange, glänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: Siedep.: 263°. Riecht nach Cumarin. Dampfdichte = 5,18 (ber. = 5,18) (KEKULÉ, *B.* 10, 1274). Löslich in 500—600 Thln. kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol. In jedem Verhältniss löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Natronlauge unverändert, wird aber beim Kochen mit alkoholischem Kali zu Piperonylsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Die gleiche Reaktion bewirkt Chamäleonlösung. fällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° in Protokatechualdehyd und Mit PCl_5 entsteht zunächst Piperonalchlorid $C_8H_6O_2.Cl_2$ und dann Dichlorpiperonal $C_8H_4Cl_2O_2.Cl_2$. Verhält sich im Allgemeinen wie Benzaldehyd. Natriumamalgam erzeugt Piperonylalkohol $C_8H_8O_3$ und zwei isomere Hydropiperoïne $C_{16}H_{14}O_6$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht die Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O_6$; in Gegenwart von etwas Blausäure erhält man eine isomere Verbindung. Verbindet sich mit Anilin zu dem $C_{14}H_{11}NO_2$.

Piperonal liefert mit $NaHSO_3$, eine in perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirende Verbindung, die bei 100° unverändert bleibt und sich in Wasser und A wenig löst.

Piperonalhydrocyanid $C_8H_6O_3.CNH$ (?). *Bildung.* Bei sechsstündigem Digeriren von 5 Thln. Piperonal mit 5,3 Thln. Blausäure (von 17%) bei 60—70° (LORENZ, *B.* 14 — Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak das Nitril des Methylendioxyphenylglycins $C_9H_8N_2O_2$ und beim Kochen mit Salzsäure Dioxymandelmethylenäthersäure $C_9H_8O_5$.

Piperonalchlorid $C_8H_6O_2.Cl_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Piperonal und PCl_5 (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 144). — Flüssig. Siedet nicht ohne Zersetzung 230—240°. Zerfällt mit Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HCl Piperonal.

Dichlorpiperonal $C_8H_4Cl_2O_3 = CCl_2.O_2.C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Das Chlorid Körpers $C_8H_4Cl_2O_2.Cl_2 = CCl_2.O_2.C_6H_3.CHCl_2$ entsteht beim Erwärmen von Piperonal (3 Mol.) PCl_5 (FITTIG, REMSEN). Es ist ein Oel, das sich beim Siedepunkt gröfstentheils zersetzt. Mit kaltem Wasser setzt es sich sofort um in HCl un chlorpiperonal. Dieses krystallisirt aus Toluol in Nadeln, die bei 90° schm Mit Wasser bildet es ein Hydrat $C_8H_4Cl_2O_3 + H_2O$(?), das über Schwefelsäure la das Wasser verliert. Erwärmt man es mit Wasser, so zerfällt es in Salzsäure, C Protokatechualdehyd. $CCl_2.O_2.C_6H_3.CHO + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CHO + 2HCl +$ (

Brompiperonal $C_8H_5BrO_3$. *Bildung.* Man verreibt Piperinsäure mit (2—3 Brom und etwas Wasser und destillirt das Produkt mit Sodalösung (FITTIG, MIEL Lange Nadeln (aus Alkohol); Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Wasser, etwas leichter in heifsem, leicht in heifsem Alkohol oder Benzol, wenig in Alkohol. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Geht beim Behandeln mit I in Brompiperonylsäure über. Wird von Natriumamalgam zu Piperonal reducirt.

ɔpiperonal $C_8H_5NO_5 = CH_2O_2.C_6H_2(NO_2).CHO$. *Bildung.* Beim Erwärmen ɔnal mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 134). — deln (aus Wasser). Schmelzp.: 95,5°. Sublimirbar. Nicht mit Wasserdämpfen as rohe Nitropiperonal verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen). Fast unkaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol.

ronal und Basen (LORENZ, *B.* 14, 791). 1. **Verbindung** $C_{24}H_{18}N_2O_6$. *Bil*-eim Digeriren von Piperonal mit alkoholischem Ammoniak, in Gegenwart von ısäure. $3C_8H_6O_3 + 2NH_3 = C_{24}H_{18}N_2O_6 + 3H_2O$. — Schiefe Prismen. Schmelzp.: löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Indifferent.

ındung $C_{24}H_{18}N_2O_6$. *Bildung.* Beim Digeriren von Piperonal mit gesättigter, her Ammoniaklösung bei 60—70°, zuletzt unter Zusatz von etwas Aether. — ıdeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Wasser und Unlöslich in Salzsäure; scheidet beim Erwärmen mit Essigsäure Piperonal ab.

id $C_{14}H_{11}NO_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH.N.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Erwärmen gleicher Piperonal und Anilin. $C_8H_6O_3 + NH_2(C_6H_5) = C_{14}H_{11}NO_2 + H_2O$. — Nadeln ɔïn). Schmelzp.: 65°. Wird von Säuren zersetzt.

ropiperoïn $C_{16}H_{14}O_6 = CH_2:O_2.C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_3.O_2.CH_2$. *Bildung.* neben Piperonylalkohol $C_8H_8O_3$ und Isohydropiperoïn, beim Behandeln von mit siedendem Wasser und Natriumamalgam (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 130). — *ıng.* Die beiden Hydropiperoïne scheiden sich beim Erkalten der alkalischen Flüssig- aus. Man trennt sie durch Behandeln mit wenig Alkohol in gelinder Wärme, wobei ıropiperoïn in Lösung geht. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. ıslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Verändert sich nicht beim Kochen mit conc. wässriger Kalilauge. Wird von ılpetersäure in Nitropiperonal übergeführt.

rid $C_{16}H_{12}O_4.Cl_2$. *Bildung.* Bei 24-stündigem Stehen von Hydropiperoïn mit orid (F., R.) — Undeutlich krystallinische Masse. Schmelzp.: 198°. Fast unlösedendem Wasser oder Alkohol.

ydropiperoïn $C_{16}H_{14}O_6$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°; .l geschmolzene und erstarrte Substanz schmilzt bei 132°. Nicht sublimirbar. chtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, in jedem ss in heifsem. Löslich in heifsem Wasser. Löst sich leicht in Acetylchlorid peroïn nicht) und liefert nach einiger Zeit dasselbe Chlorid $C_{16}H_{12}O_4.Cl_2$ wie ıeroïn. Wird von conc. Salpetersäure in Nitropiperonal übergeführt.

-Dioxybenzaldehyd (CHO : OH : OH = 1 : 2 : 3). **Methyläther** (*β*- oder m-ylsalicylaldehyd) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$(COH : OH : OCH_3 = 1: *ldung.* Entsteht, neben Vanillin, bei sechsstündigem Kochen von 5 g Guajakol H_4.OH mit 40 g Chloroform, 600 ccm H_2O und 36 g NaOH (TIEMANN, KOPPE, 21). — *Darstellung.* Man säuert an, schüttelt mit Aether aus, schüttelt die ätherig mit Natriumdisulfitlösung und behandelt letztere Lösung mit H_2SO_4 und Aether. ɔnge der beiden Aldehyde wird mit Wasserdampf bei $1^1/_2$—2 Atmosphären Druck wobei sich zunächst nur Methoxylsalicylaldehyd verflüchtigt. — Flüssig. Siedet im urestrome unzersetzt bei 264—268°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Färbt die Haut gelb. Löst sich mit intensiv gelber ı Alkalien. Riecht nach Salicylaldehyd. Die alkoholische Lösung wird durch ɔrid grün gefärbt, mit einem Stich ins Violette. — Das **Ammoniaksalz** ist ein ıl wenig löslicher, gelber, amorpher Niederschlag. — Das **Kaliumsalz** krystallisirt ıol in tiefgelben Nadeln.

n-Dioxybenzaldehyd (Resorcylaldehyd) (COH : OH : OH = 1 : 2 : 6). *Bil*-Entsteht, neben Resorcyldialdehyd $C_8H_6O_4$, beim Erwärmen von 5 Thln. Resorcin hln. NaOH, 500—600 Thln. Wasser und 80 Thln. allmählich zugesetzten ChloroıEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). — *Darstellung.* Das mit verd. Schwefelsäure angeɔaktionsprodukt wird im Dampfstrome destillirt, um Resorcyldialdehyd zu entfernen. Den . und filtrirten Rückstand schüttelt man mit Aether aus und entzieht dem Aether den ldehyd durch $NaHSO_3$, oder man verdunstet den Aether und krystallisirt den resorcinückstand aus Benzol um. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134—135°. ıslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, schwer in kaltem Benzol. ɔrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Höchst unbeständig; ch Säuren und Alkalien leicht verändert. Zerfällt an feuchter Luft allmählich ı rothen, in Aether unlöslichen Pulver. Wird von wasserentziehenden Mitteln P_2O_5, Acetylchlorid . . .) in einen rothen Farbstoff verwandelt. Liefert beim ɔn mit Kali CO_2 und Resorcin. Giebt mit $NaHSO_3$ ein leicht lösliches Addilukt.

Dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2C_6H_3.COH$. *Bildung.* Beim Behandeln Resorcylaldehyd oder o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd mit Kali und Methyljodid (TIEMA PARRISIUS, *B.* 13, 2370. — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 68—69°. Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Be Ligroïn.

Diäthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von sorcylaldehyd mit (2 Mol.) KOH, Jodäthyl und absolutem Alkohol (TIEMANN, LEWY Glänzende Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 71—72°. Sehr löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chamäleonlö zu Resorcyldiäthylläthersäure $C_{11}H_{14}O_4$ oxydirt.

4. (a-)m-**Dioxybenzaldehyd** (CHO : OH : OH = 1 : 2 : 4). o-**Methyläther** (o-Me oxyl-p-Oxybenzaldehyd) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO(CHO:OCH_3:OH = 1:$ *Bildung.* Entsteht in grofser Menge, neben p-Methoxylsalicylaldehyd und zwei isom Resorcindialdehyd-Methyläthern $(CH_3O).C_6H_2(OH)(COH)_2$, beim Behandeln von Reso monomethyläther mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2 — *Darstellung.* Eine Lösung von 5 Thln. Resorcinmethyläther in 300 Thln. H_2O un Thln. NaOH wird allmählich mit 80 Thln. $CHCl_3$ versetzt und dann $4^1/_2$—5 Stunden gekocht. Hierauf übersättigt man mit H_2SO_4, schüttelt mit Aether aus und behandelt die rische Lösung mit $NaHSO_3$. Die in das Natriumdisulfit übergegangenen Aldehyde werden H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und mit Wasser destillirt. Hierbei o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd zurück. Die überdestillirten Aldehyde zieht man mit Aethe verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit kaltem Ligroïn, wobei α-Resorcin hydmethyläther ungelöst bleibt. Die in Lösung gegangenen Aldehyde trennt man durch des Wasser; dieses löst β-Resorcindialdehydmethyläther und hinterlässt p-Methoxylsalicylal — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Wenig löslich in kaltem W Benzol und Ligroïn; leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässrige Lösung durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt; färbt sich nicht mit Alkalien. Reducirt sam FEHLING'sche Lösung in der Hitze. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Gie Bleiacetat oder $AgNO_3$ und NH_3 weifse, krystallinische Niederschläge. Das Sil schwärzt sich nicht bei kurzem Kochen mit Wasser.

Acetmethoxyl-p-Oxybenzaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = (C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).COH$. *dung.* Durch Stehenlassen der Kaliverbindung des Methyläthers $KO.C_6H_3(OCH_3$ mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid (TIEMANN, PARRISIUS). — Schmelzp.: 86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CHC Benzol.

Durch direktes Behandeln von Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd mit Essigsäureanhyd hält man das **Additionsprodukt** $(C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).CHO + (C_2H_3O)_2O$.

p-**Methyläther** (p-Methoxylsalicylaldehyd) $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO(CHO$ $OCH_3 = 1:2:4)$. *Bildung* und *Darstellung* s. o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd (TIE PARRISIUS). Entsteht nur in geringer Menge. Bildet sich auch, und zwar in gr Menge, beim Behandeln von Resorcylaldehyd mit (1 Mol.) KOH und (1 Mol.) — Blättchen. Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht flüchtig. Riecht charakteristisch, nehm aromatisch. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, und Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviol färbt. Löst sich in Alkalien mit tief gelber Farbe. Das Silbersalz schwärzt sich lindem Erwärmen.

5. p-**Dioxybenzaldehyd** (Gentisinaldehyd) (COH : OH : OH = 1 : 2 : 5). *Bi* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 10 g Hydrochinon mit 100 g Chloroform und 5 (18procentiger) Natronlauge im Wasserbade (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1986). Flüssigkeit wird mit H_2SO_4 angesäuert, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit ausgeschüttelt. Man concentrirt den ätherischen Auszug durch Abdampfen und schütt dann mit 100 ccm einer 25procentigen Lösung von $NaHSO_3$. Die Lösung des Disulfit mit H_2SO_4 und Aether behandelt und der freie Aldehyd abermals mit überschüssiger N disulfitlösung behandelt. Man entzieht Letzterer, durch Schütteln mit Aether, beigemengtes chinon und Harze und giebt dann H_2SO_4 und Aether hinzu. Der freie Aldehyd wird aus Benzol umkrystallisirt. — Glänzende, gelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 99°. löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroïn. Die w Lösung wird durch Alkalien intensiv gelbroth gefärbt; mit Eisenchlorid entsteht ein verschwindende blaugrüne Färbung. Liefert beim Schmelzen mit (10 Thln.) KOH tisinsäure.

Anilid $C_{13}H_{11}NO_2 = (HO)_2.C_6H_3.CH.N(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Vermisch alkoholischen Lösungen von Gentisinaldehyd und Anilin (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 19

flache Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit
lorid eine rasch verschwindende grüne Färbung.

Methyläther (m-Methoxylsalicylaldehyd) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$.
OH : OCH_3 = 1 : 2 : 5). *Darstellung.* Durch Kochen von 7,5 g Hydrochinonmethyl-
it 75 g Chloroform und 750 ccm (18procentiger) Natronlauge (TIEMANN, MÜLLER, *B.*
)). — Aromatisch riechendes, gelbes Oel. Erstarrt im Kältegemisch strahlig-krystal-
und schmilzt dann bei +4°. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 247 bis
Färbt die Haut intensiv gelb. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alko-
. Aether. Die Lösung in wässrigem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine beständige
ırakteristische blaugrüne Färbung. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe.
›n Salzsäure bei 150° in Methylchlorid und Gentisinaldehyd gespalten.

ilid $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH.N(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen
hl.) des Aldehyds mit (0,62 Thln.) Anilin und Alkohol (TIEMANN, MÜLLER). — Flache,
adeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 59°.

nethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$. *Darstellung.* Man löst 0,8 Thle.
in einem Gemisch von Holzgeist und m-Methoxylsalicylaldehyd, giebt 5 Thle. Methyljodid
nd kocht. Dann wird der Holzgeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasserdämpfen
und das Destillat aus heißem Wasser umkrystallisirt (TIEMANN, MÜLLER). — Feine
Schmelzp.: 51°. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 270°. Im trocknen
e geruchlos; beim Erwärmen der Lösungen entwickelt sich ein Geruch nach Kohl-
Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol uud Aether.
er ätherischen Lösung **nicht** durch verdünnte Kalilauge entzogen (Unterschied
ethoxylsalicylaldehyd). Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von Vitriol-
geroth gefärbt.

et-m-Methoxylsalicylaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3O).C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO(CHO$:
: OCH_3 = 1 : 2 : 5). *Darstellung.* Eine methylalkoholische Lösung von 2 Thln. m-
lsalicylaldehyd und 0,6 Thln. NaOH wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand
Thln. Essigsäureanhydrid und absolutem Aether 4—5 Stunden stehen gelassen. Dann
man den Aether ab, treibt durch Wasserdampf den unverbundenen Methoxylsalicylaldehyd
erschöpft den Rückstand mit Aether. Der in den Aether übergegangene Acetmethoxyl-
lehyd wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1995).
eln. Schmelzp.: 63°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. Wird
ılkalien sehr leicht in Essigsäure und Methoxylsalicylaldehyd zerlegt.

etat $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen
tmethoxylsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid (T., M.). — Nadeln. Schmelzp.: 69
Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird
riolöl orangeroth gefärbt.

Aethyläther (Aethoxylsalicylaldehyd) $C_9H_{10}O_3$ = (CHO : OH : OC_2H_5 =
. Entsteht, wenn 15 Thle. $CHCl_3$ allmählich in eine 60° warme Lösung von
ydrochinonmonoäthyläther in 20 g NaHO und 30—35 Thln. H_2O eingetropft
(HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 464). — Kurze, dicke, gelbe Prismen. Schmelzp.:
Siedep.: 230°. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in Wasser, sehr
ı Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung.
on HCl oder HBr bei 200° nicht angegriffen, mit HJ tritt bei 200° Verkohlung
efert beim Schmelzen mit Kali Oxysalicylsäure. Schwach oxydirende Mittel wirken
in. Mit Natriumamalgam entsteht Aethoxylsaligenin. — Die Alkalisalze sind gelb.
$_{0}O_3.NaHSO_3$. Fettartiger Brei.

äthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CHO$. *Darstellung.* Durch Behandeln von
lsalicylaldehyd mit KOH, C_2H_5J und Alkohol (HANTZSCH). — Feine Nädelchen.
p.: 60°; Siedep.: 280—285°. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel (Ag_2O); wird
romsäuremischung total verbrannt. Verdünnte Salpetersäure wirkt nitrirend.
ıamalgam wirkt nicht ein.

etäthoxylsalicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO(CHO : C_2H_3O_2$:
= 1 : 2 : 5). *Darstellung.* Aus Aethoxylsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid (HANTZSCH).
eln. Schmelzp.: 69°. Siedet unter Zersetzung bei 285°. Mit Wasserdämpfen
Verliert leicht die Acetylgruppe: durch Vitriolöl schon bei gewöhnlicher Tem-

thoxylnitrosalicylaldehyd $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)(OH).CHO$. *Dar-*
g. Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Aethoxylsalicylaldehyd mit rauchen-
etersäure (HANTZSCH). — Dünne, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129 bis
Nicht unzersetzt flüchtig. In heißem Wasser viel löslicher als Aethoxylsalicyl-

hyde $C_8H_8O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO$.

1. **m-Homo-o-Salicylaldehyd** (CHO : OH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5). **m-Methyl**[...] $C_9H_{10}O_3$ = $CH_3O.C_6H_2(OH)(CH_3).CHO$(CHO : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Kreosol $CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH$, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, KOPPE, 14. [...] — Gelbes Oel. Siedet bei Luftabschluss unzersetzt bei 270—275°. Löslich in Al[...] und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün ge[...] Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Färbt die Haut gelb.

2. **Orcylaldehyd.** *Bildung.* Entsteht, neben 2 isomeren Aldehyden $C_9H_8O_4$ (*α*[...] *β*-Orcendialdehyd), beim Behandeln von 5 Thln. Orcin mit 40—50 Thln. KOH, gel[...] 200—250 Thln. heifsen Wassers und 20—24 Thln. Chloroform (TIEMANN, HELKEN[...] *B.* 12, 999). — *Darstellung.* Man säuert das Produkt mit Schwefelsäure an und de[...] mit Wasser, wobei nur *α*-Orcendialdehyd entweicht. Den Rückstand schüttelt man mit [...] aus und behandelt den ätherischen Auszug mit Natriumdisulfitlösung. Dadurch wird *β*-[...] dialdehyd entfernt. Man verdunstet den Aether, löst den Rückstand in Natronlauge, fä[...] Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag erst aus Benzol und dann aus Wasser um. — N[...] Schmelzp.: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, heifsem Benzo[...] siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch [...] chlorid rothbraun gefärbt. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2$ = $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen [...] erwärmten, concentrirten Lösung von Orcylaldehyd in absolutem Alkohol mit etwa[...] schüssigem Anilin (TIEMANN, HELKENBERG). — Grofse, gelbe Prismen. Schm[...] 125—126°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform [...] fällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Anilin und Orcylaldehyd.

Aldehyde mit 4 Atomen Sauerstoff.

CXCIII. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. **Resorcyldialdehyd** $C_8H_6O_4$ = $(OH)_2.C_6H_2.(CHO)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben R[...] aldehyd $C_7H_6O_3$, beim Behandeln von Resorcin mit Chloroform und Natronlauge. C_6[...] + $2CHCl_3$ + 6NaOH = $(OH)_2.C_6H_2(CHO)_2$ + 6NaCl + $4H_2O$ (TIEMANN, LEWY, [...] 2212). — *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 5 g Resorcin in 500—600 ccm [...] und 80 g NaOH, allmählich mit 80 g Chloroform, kocht schliefslich 10 Min. lang, säu[...] H_2SO_4 an und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich Resorcyldialdehyd, [...] Resorcylaldehyd zurück bleibt. — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp[...] Sublimirt schon bei 110°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in [...] leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Wird der ätherischen Lösung durch N[...] entzogen. Giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Sehr beständig. L[...] unzersetzt in kochender Kalilauge. Liefert mit Alkohol und Anilin gelbe Nad[...] bei 199° schmelzen.

α-**Methyläther** $C_9H_8O_4$ = $CH_3O.C_6H_2(OH)(COH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neb[...] *β*-Methyläther und 2 isomeren Aldehyden $C_8H_8O_3$, durch Behandeln von Resorcinmono[...] äther mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2369). - [...] *stellung.* Siehe Resorcylaldehyd $C_8H_8O_3$ S. 1663. — Feine Nadeln (aus heifsem W[...] Schmelzp.: 179°. Fast unlöslich in kaltem Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, [...] Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem[...] wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Löst sich in Alkal[...] schwach gelber Farbe. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Bleiacetat un[...] eine gelbe Fällung; durch $AgNO_3$ und NH_3 wird Silber ausgeschieden.

β-**Methyläther** $CH_3O.C_6H_2(OH)(COH)_2$. *Bildung* und *Darstellung* [...] den *α*-Methyläther (TIEMANN, PARRISIUS). — Feine Nadeln (aus heifsem W[...] Schmelzp.: 88—89°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, le[...] Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Die wässrige Lösung wird durch Alkalie[...] durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mi[...] acetat und NH_3 einen gelblichen, mit $AgNO_3$ und NH_3 einen weifsen Niederschl[...]

2. **Orcendialdehyd** $C_9H_8O_4$ = $(HO)_2.C_6H(CH_3)(CHO)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirku[...] Gemenges von Chloroform und Kalilauge auf Orcin entstehen zwei isomere Al[...] $C_9H_8O_4$ und Orcylaldehyd $C_8H_8O_3$. $CH_3.C_6H_3(OH)_2$ + $2CHCl_3$ + $2H_2O$ = $CH_3.C_6$[...] $(CHO)_2$ + 5HCl (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* 12, 1003). — *Darstellung* siehe obe[...]

α-Orcendialdehyd Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 117—119°. **m löslich** in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und **Cl_3**. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid **braun** gefärbt. Wird einer ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ leicht entzogen.

Dianilid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_7H_4(OH)_2.(C.NH.C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen · **Lösung** von α-Orcendialdehyd in absol. Alkohol mit Anilin. — Gelbes Krystallpulver. **melzp.**: 281°. Wird von verdünnten Säuren leicht in Anilin und Orcendialdehyd **alten** (F., H.).

β-Orcendialdehyd. Lange, schwachgelbe Spiefse (aus verdünntem Alkohol). **melzp.**: 168°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und auch in siedendem **sser.** Die wässrige Lösuug wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt; überschüssiges **moniak** löst den anfangs erzeugten rothbraunen Niederschlag nicht auf (Unterschied α-Aldehyd). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (Trennung vom α-Aldehyd). Wird **ätherischen** Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen.

Ketone und Oxyketone.

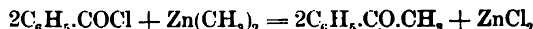
CXCIV. Ketone $C_nH_{2n-8}O = C_nH_{2n-7}.CO.C_nH_{2n+1}$.

Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ enthalten ein Alkoholradikal der Fettreihe und ein solches aromatischen Reihe. Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ entstehen, wie jene der Fettreihe, durch **ihen** der gemischten Kalksalze:



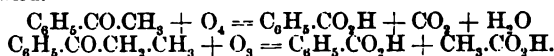
$$(C_6H_5.CO_2)_2Ca + (CH_3.CO_2)_2Ca = 2C_6H_5.CO.CH_3 + 2CaCO_3$$

r aus einem Säurechlorid und einem Zinkradikal:



$$2C_6H_5.COCl + Zn(CH_3)_2 = 2C_6H_5.CO.CH_3 + ZnCl_2$$

n Natriumamalgam werden die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ in sekundäre Alkohole $C_nH_{2n-6}O$ l in Pinakone $C_nH_{2n-14}O_2$ übergeführt. Die Oxydation (durch Chromsäurelösung) er**ft** in solcher Weise, dass die mit dem Kohlenoxyd direkt verbundene Phenylgruppe **ht abgetrennt** wird.



$$C_6H_5.CO.CH_3 + O_4 = C_6H_5.CO_2H + CO_2 + H_2O$$
$$C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$

aber zwischen CO und der C_6H_5-Gruppe eine Kohlenstoffgruppe vorhanden, so geht **s** Kohlenoxyd zum Fettsäureradikal:



$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 = O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$

Acetophenon (Acetylbenzol) $C_8H_8O = C_6H_5.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destilla**n** eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumacetat (FRIEDEL, *J.* 1857, 270). **s** Zinkmethyl und Benzoylchlorid (POPOW, *B.* 4, 720). Beim Schütteln von Phenyl**tylen** $C_6H_5.C : CH$ mit Schwefelsäure von 75% (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 35, 55). **im** Kochen von Dibromhydratropasäure mit Wasser. $C_9H_8Br_2O_2 + H_2O = C_8H_8O + CO_2$ 2HBr (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 160). Beim Erhitzen von Bromstyrol C_8H_7Br mit **il** Wasser auf 180° (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 32, 614). Entsteht, neben Benzoësäure, beim **ydiren** von Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$ mit Essigsäure und CrO_3 (FRIEDEL, BALSOHN, *l.* 32, 616). — Grofse Krystallblätter. Schmelzp.: 20,5° (STAEDEL, KLEINSCMIDT, *B.* **,836**); Siedep.: 202° (i. D.) (FITTIG, WURSTER). Spec. Gew. = 1,032 bei 15° (FRIEDEL). **erbindet** sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und **O_2** oxydirt (POPOW). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Methylphenyl**rbinol** und das Pinakon $C_{16}H_{18}O_2$ über (ENGLER, EMMERLING, *B.* 4, 147; 6, 1005; 11, **4**; BUCHKA, *B.* 10, 1714; 11, 1550). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und **osphor** auf 130—150° entstehen das Keton $C_{16}H_{16}O$ und Dimethyldiphenyläthan $C_{16}H_{18}$ **RAEBE**, *B.* 7, 1626). Chlor wirkt bei höherer Temperatur substituirend ein und ersetzt **n** Wasserstoff in der Methylgruppe. Ebenso wirkt in CS_2 gelöstes Brom, und zwar **hon** in der Kälte. Lässt man auf, mit Ammoniakgas gesättigtes, Acetophenon P_2O_5 **wirken**, so werden Acetophenin $C_{24}H_{19}N$ und Triphenylbenzol $C_{24}H_{18}$ gebildet. Letzteres **tsteht** auch bei direkter Behandlung des Acetophenons mit P_2O_5 (ENGLER, HEINE, **6**, 638).

Acetophenonhydrocyanid $C_9H_9NO = C_6H_5.C(CH_3)(OH).CN$. *Darstellung.* Etwas über **Mol.** reines Cyankalium wird mit Wasser befeuchtet, 1 Mol. Acetophenon darauf gegossen und

dann (1 Mol.) rauchende Salzsäure (SPIEGEL, *B.* 14, 235; vrgl. TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1980). — Braunes Oel. Liefert mit rauchender Salzsäure, in der Kälte, Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ und bei 130° Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$. Verbindet sich mit NH_3 zu α-Amidohydratropasäurenitril.

Acetophenin $C_{24}H_{19}N$. *Darstellung.* 10 g Acetophenon werden mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, dann mit wenig P_2O_5 versetzt, zum Kochen erhitzt und 20 Min. lang unter fortwährendem Einleiten von Ammoniak, im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten leitet man wieder NH_3 ein, setzt P_2O_5 zu, kocht u. s. w. Das Produkt wird destillirt und dem Destillat, durch conc. Salzsäure, das Acetophenin entzogen. Hierbei bleibt Triphenylbenzol ungelöst zurück (ENGLER, HEINE, *B.* 6, 638). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt unzersetzt. Destillirt unzersetzt über glühendem Natronkalk. Wird von Chromsäure nicht angegriffen. Schwache Base. — Das salzsaure Salz bildet feine, tafelförmige Kryställchen, die durch Wasser in HCl und die freie Base zerfallen.

Beim Auflösen von Acetophenin in rauchender Salpetersäure entsteht **Trinitroacetophenin** $C_{24}H_{16}(NO_2)_3N$, das aus Aether in feinen, gelblichen Nadeln krystallisirt.

Chloracetophenon (Chloracetylbenzol) $C_8H_7ClO = C_6H_5.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon (GRAEBE, *B.* 4, 35). — *Darstellung.* Man leitet die theoretische Menge Chlor in siedendes Acetophenon, destillirt, unterwirft das unter 220° Uebergehende einer neuen Chlorirung und sammelt das bei 240—250° Siedende besonders. Dieser Antheil erstarrt beim Abkühlen. Er wird abgesogen, die flüssigen Theile werden im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und dann ebenfalls abgesogen (STÄDEL, *B.* 10, 1530). — Derbe, rhombische Krystalle. Tafeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 58—59°; siedet unzersetzt bei 244—245° (STÄDEL). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Unlöslich in Wasser. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Geht leicht doppelte Zersetzungen ein. Beim Behandeln mit Kaliumacetat entsteht Benzoylcarbinolacetat $C_8H_7O.C_2H_3O_2$. Bei der Destillation mit PCl_5 wird Dichlorstyrol $C_8H_6Cl_2$ gebildet. Wässriges Ammoniak erzeugt Isoindol C_8H_7N, während beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Chloracetophenon zwei isomere Verbindungen $C_{16}H_{13}ClO_2$ gebildet werden. Von Chromsäure wird Chloracetophenon zu Benzoësäure oxydirt (GRAEBE).

Isoindol $C_8H_7N = C_6H_5.C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{CH_2}$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von Chloracetophenon mit wässrigem Ammoniak (STÄDEL, RÜGHEIMER, *B.* 9, 563). $C_8H_7ClO + NH_3 = C_8H_7N + H_2O + HCl$. Beim Kochen von Benzoylcarbinolacetat mit alkoholischem Ammoniak. $C_6H_5.CO.CH_2.C_2H_3O_2 + 2NH_3 = C_8H_7N + NH_4.C_2H_3O_2 + H_2O$ (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 836). — *Darstellung.* Man lässt Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$ mit alkoholischem Ammoniak stehen (ST., K., *B.* 13, 837). — Gelbgrüne Blättchen (aus Eisessig); blaue Nadeln (aus Alkohol) (Pleochroismus) (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 11, 1744). Monokline Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 475). Schmelzp.: 194—195°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in conc. heifser Salzsäure, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder völlig aus. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 100°, mit Acetylchlorid auf 120°, mit Essigsäureanhydrid auf 130—150° oder mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130—140°. Sublimirt aus schmelzendem Kali oder schwach glühendem Aetzkalk unzersetzt heraus (STÄDEL, *B.* 10, 1832). Giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine gelbe Base, die bei 125° schmilzt (STÄDEL, KLEINSCHMIDT).

Verbindungen $C_{16}H_{13}ClO_2 = C_6H_5.CO.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5 = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Chloracetophenon und trennt die im Niederschlage, neben NH_4Cl, befindlichen isomeren Verbindungen (STÄDEL, RÜGHEIMER, *B.* 9, 1759) durch Krystallisation aus Benzol (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 836). $2C_8H_7ClO = C_{16}H_{13}ClO_2 + HCl$.

α-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 117°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt nicht unzersetzt. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzoësäure übergeführt.

β-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. In Alkohol, Aether u. s. w. schwerer löslich als α-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Sublimirt unzersetzt. Wird von Chromsäure schwerer angegriffen als der α-Körper, unter Bildung von Benzoësäure.

Dichloracetophenon $C_8H_6Cl_2O = C_6H_5.CO.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon. Lässt man die Wirkung des Chlors längere Zeit andauern, so bilden sich Benzoylchlorid und die Körper $C_{16}H_{13}ClO_2$ (DYCKERHOFF, *B.* 10, 531). — Flüssig. Siedep.: 250—255°.

Bromacetophenon $C_8H_7BrO = C_6H_5.CO.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Acetophenon und Brom (EMMERLING, ENGLER, *B.* 4, 148). Dibromatrolaktinsäure $CHBr_2.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$

..lt beim Erhitzen mit Wasser in CO_2, HBr und Bromacetophenon (BÖTTINGER, *B.* .238). — *Darstellung.* Man bringt allmählich (1 Mol.) Brom zu, in CS_2 gelöstem, Acetophenon ..NNIUS, *B.* 10, 2007) und leitet gleichzeitig trockne Kohlensäure hindurch (STÄDEL, KLEIN-..IDT, *B.* 13, 837). Aus Dibromatrolaktinsäure. — Rhombische Prismen (aus verdünntem ..hol). Schmelzp.: 50°. Reizt die Augen heftig zu Thränen. Krystallisirt äufserst ..t. Löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von kochendem Wasser ..t angegriffen. Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Benzoësäure über (HUNNIUS; ..LER, *B.* 11, 932). Giebt beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, ..ndol (ENGLER); mit Dimethylanilin entsteht die Base $C_{16}H_{17}NO$ (s. unten); auch ..ethyl-m-Toluidin und Tetramethyl-m-Phenylendiamin wirken ein, aber nicht Dimethyl-..luidin (STÄDEL, SIEPERMANN, *B.* 13, 844).

Dibromacetophenon $C_8H_6Br_2O = C_6H_5.CO.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Acetophenon ..CS_2 gelöst) und (2 Mol.) Brom in der Kälte (HUNNIUS, *B.* 10, 2010). — Rhombische ..eln (aus CS_2, $CHCl_3$ oder Ligroïn) (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 161). Unlöslich in ..sser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schmelzp.: 36—37°. Wird von $KMnO_4$ zu ..zoësäure oxydirt. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Benzoylameisensäure $C_8H_6O_3$ ..r Mandelsäure?). Mit alkoholischem Kaliumacetat scheint der Ester $C_8H_6O(C_2H_3O_2)_2$ .. zu bilden.

Nitroacetophenon $C_8H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Auflösen .. Acetophenon in rauchender Salpetersäure entstehen ein krystallisirtes und ein ..upförmiges Mononitroderivat. Ersteres bildet sich hauptsächlich in der Kälte, ..zteres bei 45—50° (ENGLER, EMMERLING, *B.* 3, 886).

Krystallisirtes m-Nitroacetophenon. Nadeln. 80—81° (BUCHKA, *B.* 10, .4). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt bei der Oxydation m-Nitrobenzoësäure.

Brom-m-Nitroacetophenon $C_8H_6BrNO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2Br$. *Bildung.* Beim ..tragen von Bromacetophenon in kalte, rauchende Salpetersäure (HUNNIUS, *B.* 10, ..3). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°. Löslich in Alkohol, ..Cl_3, CS_2, sehr wenig in Aether. Wird von Chamäleonlösung zu m-Nitrobenzoë-..re oxydirt.

Amidoacetophenon $C_8H_9NO = C_6H_4(NH_2).CO.CH_3$. *Bildung.* Aus Nitroaceto-..enon mit Zinn und Salzsäure (BUCHKA, *B.* 10, 1714) oder mit Zink und Salzsäure ..UNNIUS, *B.* 10, 2009). — *Darstellung.* Man behandelt Nitroacetophenon, in alkoholischer ..ung mit Zinn und Salzsäure (ENGLER, *B.* 11, 932). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: —93° (E.). Löslich in Alkohol und Aether. Schwache Base. — $C_8H_9NO.HCl$. Lange, ..efsige Krystalle. Zersetzt sich mit viel Wasser theilweise unter Abscheidung der freien Base.

Acetophenonanilid $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CO.CH_2.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch ..rmischen von Bromacetophenon mit Anilin (MÖHLAU, *B.* 14, 172). — Feine Nadeln oder ..len (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in ..kohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Zersetzt sich beim Kochen mit conc. Säuren ..er Alkalien unter Abscheidung von Anilin und Phenylcarbylamin. Beim Kochen mit ..ilin entsteht

Phenylisoindol $C_{14}H_{11}N = C_6H_5.C\langle{}^{CH}_{N(C_6H_5)}$ (?) (MÖHLAU). Blättchen (aus CS_2). ..hmelzp.: 185°. Destillirt bei raschem Erhitzen unzersetzt. Aeufserst wenig löslich in kochen-..m Wasser, sehr leicht in Alkohol, CS_2 u. s. w. Sehr beständig gegen glühenden Aetzkalk.

Acetophenonmethylanilid $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CO.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5)$. *Bildung.* ..eim Vermischen von 1 Mol. Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$ mit 2 Mol. Dimethyl-..ilin (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* 13, 842). $C_6H_5.CO.CH_2Br + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = {}_{15}H_{15}NO + C_6H_5.N(CH_3)_3.Br$ (ST., S. *B.* 14, 984). Entsteht auch aus Bromacetophenon ..d Monomethylanilin. — Grofse, gelbe, prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt ..ter Zersetzung bei 120°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, ..ichter in Benzol, leicht in verd. Mineralsäuren. Wird aus den sauren Lösungen durch ..asser wieder gefällt. Leicht oxydirbar. Setzt sich mit CH_3J (oder C_2H_5J) um in ..dacetophenon und Trimethylanilinjodid. — $(C_{15}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Nieder-..hlag. Löslich in heifsem Wasser und daraus in Tafeln krystallisirend.

Jodmethylat $C_{15}H_{15}NO.CH_3J$. Krystalle. Giebt beim Behandeln mit Silberoxyd ..e stark kaustische, freie Base $C_{15}H_{15}NO.(CH_3.OH)$.

Rhodanacetophenon $C_9H_7NSO = C_6H_5.CO.CH_2(SCN)$. *Bildung.* Beim Kochen ..n Chloracetophenon mit Rhodankalium und Alkohol (DYCKERHOFF, *B.* 10, 120). — ..nge Nadeln. Schmelzp.: 72—73°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether. ..ird von verdünnter Salpetersäure zu CO_2, H_2SO_4 und Benzoësäure oxydirt.

Geht beim Kochen mit Salzsäure in eine polymere Modifikation über, die in

allen Lösungsmitteln schwer löslich ist und in feinen Nadeln krystallisirt. Schmilzt 203—104° unter schwacher Bräunung.

Thioacetophenon $C_8H_8S = C_6H_5.CS.CH_3$. *Bildung.* Acetophenon bleibt 6 Wo lang mit alkoholischem Ammoniumsulfhydrat stehen und wird dann destillirt. Das 200° Siedende kocht man mit Alkohol (von 80 %) aus, wobei viel einer schmieri Masse zurückbleibt. Aus dem Alkohol krystallisirt das Thioacetophenon (ENGLER 11, 930). — Blassgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 119,5°. Sublimirbar. Sch löslich in Alkohol, leichter in Aether. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kupfer alkoholischer Lösung.

Oxyacetophenon (Benzoylcarbinol, Acetophenonalkohol) $C_8H_8O_2 = C_6$ $CO.CH_2.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Phenylglykol $C_6H_5.CH(OH).CH_2($ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (HUNÄUS, ZINCKE, *B.* 10, 1487). Aus Chloraceto phenon $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ und alkoholischem Kaliumacetat entsteht das Acetat C_8H C_2H_3O, das man durch Alkalien verseift, oder man erhitzt das Chlorid $C_8H_7.COCl$ mit Soda oder mit Bleioxydhydrat (GRAEBE, *B.* 4, 35). — *Darstellung.* Man kocht B acetophenon mit alkoholischem Kaliumacetat und verseift das gebildete Acetat durch Er mit Sodalösung (HUNNIUS, *B.* 10, 2010). — Krystallisirt aus heifsem Wasser oder dünntem Alkohol in grofsen Blättchen, die Krystallwasser enthalten und bei 73 schmelzen. Aus Aether werden wasserfreie sechseitige Tafeln erhalten, die bei 85,5° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, weniger leicht in Ligroïn oder he Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen wird Bittermandelöl gebildet. bindet sich mit Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spieg dung; dabei wird Bittermandelöl gebildet. Scheidet, mit Kupfersulfat und N lauge zusammengebracht, schon in der Kälte Cu_2O aus und erzeugt Mandel $C_8H_8O_3$, neben etwas Benzoësäure und Benzoylameisensäure $C_8H_6O_3$ (ZINCKE, Br *B.* 13, 636).

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_8H_7O.C_2H_3O_2$. Rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schm 49—49,5° (Z., H.), 40° (HUNNIUS), 44° (GRAEBE). Siedep.: 270° (G.). Leicht lösl Alkohol, Aether und Chloroform.

Benzoat $C_{15}H_{12}O_3 = C_8H_7O.C_7H_5O_2$. Kleine Tafeln (aus heifsem, verdünntem Al Schmelzp.: 117—117,5° (Z., H.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Dioxyacetophenone $C_8H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CH_3$. 1. Resacetophenon. *dung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Resorcin mit 1,5 Thln. Eisess $1^1/_2$ Thln. $ZnCl_2$ auf 150°; entsteht auch beim Erhitzen von Resorcin direkt mit (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147). Das Produkt wird mit verdünnter Salzsäu waschen, in Natron gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und aus verdünnter Sa umkrystallisirt. — Rhombische Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 142°. Destillir unzersetzt. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Die wässrige Lösun durch wenig Eisenchlorid weinroth gefärbt. Wandelt sich beim Erhitzen mit Ess und $ZnCl_2$ auf 170° in Resaceteïn um.

Acetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_7(C_2H_3O)O_3$. Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Sch 72°; Siedep.: 303° (N., S.).

Nitroresacetophenon $C_8H_7NO_5 = (OH)_2.C_6H_2(NO_2).CO.CH_3$. *Darstellung.* Uebergiefsen von 1 Thl. Resacetophenon mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1 S.). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Alkohol von 50 %). Schmelzp.: 142°.

Amidoresacetophenon $C_8H_9NO_3 = (OH)_2.C_6H_2(NH_2).CO.CH_3$. *Bildung.* Behandeln von Nitroresacetophenon mit Zinn und Salzsäure (NENCKI, SIEBER [2] 23, 537). — $C_8H_9NO_3.HCl$. Glänzende Prismen. Oxydirt sich leicht an der Luft.

Resaceteïn $C_{16}H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Resacetophenon mit säure und $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 54). — *Darstellung.* Man kocht Resorcin mit 2 Thln. Eisessig und 3 Thln. $ZnCl_2$ $1^1/_2$—$2^1/_2$ Stunden lang am Kühler die Schmelze in viel Wasser, löst das gefällte Harz in warmem Alkohol und filtrirt die in viel Wasser, das mit HCl angesäuert ist. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit N es nur noch schwach sauer reagirt und kocht den gefällten Niederschlag so oft mit Alkohol der ungelöste Antheil sich in NH_3 mit rein rosarother Farbe löst und die stark v alkalische Lösung nicht mehr fluorescirt. Hierdurch wird dem Resaceteïn des Acetfl entzogen; das Resaceteïn wird endlich in wässrigem Ammoniak warm gelöst. Beim Ve der ammoniakalischen Lösung von Resaceteïn, an der Luft, scheiden sich ammoniakhaltig Nadeln ab. — Das freie Resaceteïn ist ein rothes, amorphes Pulver. Leicht lös Salzsäure und Essigsäure; löslich in Alkalien mit rother Farbe. Die Lösung in oder Soda zersetzt sich bald. Brom liefert ein rothes Substitutionsprodukt; mi staub und NH_3 entsteht ein gelbes, amorphes Reduktionsprodukt. — $C_{16}H_{12}O_4$

>. **Glänzende rothe Prismen.** — $(C_{16}H_{12}O_4)_2.H_2SO_4$ (bei 110°). Gelbe Nadeln, schwer lös-
in Wasser.

Acetfluoresceïn $C_{24}H_{18}O_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von Res-
a mit Essigsäure und $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER). — *Darstellung.* Siehe Resaceteïn. Die
alischen Lösungen des Acetfluoresceïns werden mit etwas HCl versetzt und an der Luft ver-
tet. Das ausgeschiedene Salz wird aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und durch NH_3 und
säure zerlegt. — Braunrothe, mikroskopische Nadeln. Löst sich in Alkalien mit gelb-
er Farbe; die stark verdünnten alkalischen Lösungen fluoresciren grün. — $C_{24}H_{18}O_{15}$.
O_4. Mikroskopische Prismen, sehr schwer löslich in Wasser.

Chinacetophenon. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Hydrochinon mit 1,5 Thln.
ssig und $1\frac{1}{2}$ Thln. $ZnCl_2$ auf 140—145° (NENCKI, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 23, 546). Die
melze wird in Wasser eingetragen und der gebildete Niederschlag aus Wasser um-
tallisirt. — Schwach gelbgrüne, salmiakähnliche Krystalle. Schmelzp.: 202°. Sehr
ig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in Alkalien. Die wässrige
ung giebt mit Eisenchlorid eine bald verschwindende tiefblaue Färbung. Reducirt
LING'sche Lösung. Liefert ein krystallisirtes Acetylderivat.

Trioxyacetophenon (Gallacetophenon) $C_8H_8O_4 = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH_3$. *Bil-
ng.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit (1,5 Thl.) Essigsäure und (1,5 Thln.)
Cl_2 auf 145—150° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147, 538). — Perlmutterglänzende
ttchen. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

$C_8H_8O_4.KHO$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Gallacetophenonlösung
alkoholischem Kali. — Nadeln.

Ketone $C_9H_{10}O$.

. **Aethylphenylketon** $C_6H_5.CO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und Zinkäthyl
ätherischer Lösung) (FREUND, *A.* 118, 20; KALLE, *A.* 119, 166). Beim Eintragen
Natrium in eine ätherische Lösung von Jodäthyl und Benzoylchlorid (BECHI, *B.* 12, 463)
der Destillation eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumpropionat (BARRY,
, 1007). — Flüssig. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,01 (bei 22,5°). Verbindet sich nicht
Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Benzoësäure oxy-
(POPOW, *A.* 161, 296).

Nitroäthylphenylketon $C_9H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Auf-
n von Aethylphenylketon in rauchender Salpetersäure entstehen zwei Mononitroderivate.
niedriger Temperatur bildet sich wesentlich das krystallisirte, bei höherer Temperatur
syrupartige Derivat (BARRY, *B.* 6, 1007).

Das krystallisirte Nitroäthylphenylketon bildet prismatische Kryställchen.
melzp.: 100°.

Amidoäthylphenylketon $C_9H_{11}NO = C_6H_4(NH_2).CO.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Be-
deln einer Lösung von krystallisirtem Nitroäthylphenylketon in absolutem Alkohol
Zinn und Salzsäure (BARRY). — Syrup. — $(C_9H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

. **Methylbenzylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Durch trockne Destillation
es Gemenges von α-toluylsaurem Calcium und essigsaurem Calcium (RADZISZEWSKI,
3, 198). Aus α-Toluylsäurechlorid und Zinkmethyl (POPOW, *B.* 5, 500). — Flüssig.
dep.: 215°; spec. Gew. = 1,010 bei 3°. Verbindet sich leicht mit $Na.HSO_3$. Giebt
der Oxydation Benzoësäure und Essigsäure (P.).

. **Methylacetophenon** (Methyltolylketon) $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. *Bildung.* Das
mid $C_9H_{10}O.Br_2$ entsteht beim Erwärmen der Dibrommethylatrolaktinsäure mit Wasser
TTINGER, *B.* 14, 1598). $CHBr_2.C(C_7H_7)(OH).CO_2H = CO_2 + C_9H_{10}O.Br_2$. — Das Bromid
et breite Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 55°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht
hend.

. **Isomethyltolylketon** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. *Darstellung.* Man versetzt ein Gemisch
10 Thln. Essigsäureanhydrid und 40 Thln. Toluol allmählich mit 6 Thln. Chloraluminium
kocht dann (MICHAELIS, *B.* 15, 185). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte. Siedep.: 217°.

Dibromderivat $C_9H_8Br_2O$. *Darstellung.* Man versetzt Isomethyltolylketon allmählich
überschüssigen Brom (MICHAELIS). — Grofse, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.:
°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Destillirt unzersetzt.
liert, beim Erhitzen mit Kaliumacetat, beide Bromatome.

Ketone $C_{10}H_{12}O$.

. **Propylphenylketon** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *Darstellung.* Man destillirt ein Ge-
ge von buttersaurem und benzoësaurem Calcium (SCHMIDT, FIEBERG, *B.* 6, 498). —
behandelt ein Gemenge von Benzol und Butyrylchlorid mit Chloraluminium (BURCKER, *Bl.*

37, 4). — Flüssig. Siedep.: 220—222° (SCH., F.), 218—221° (POPOW, *B.* 6, 560); spec. Gew. = 0,990 bei 15° (SCH., F.) = 0,992 bei 15° (P.). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

2. **Isopropylphenylketon** $C_6H_5.CO.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges von isobuttersaurem und benzoësaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 1255). — Flüssig. Siedep.: 209—217°. Giebt bei der Oxydation CO_2, Essigsäure und Benzoësäure.

3. **Aethylbenzylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus α-Toluylsäurechlorid und Zinkäthyl (POPOW, *B.* 5, 501). — Flüssig. Siedep.: 223—226°. Spec. Gew. = 0,998 bei 17,5°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

4. **Methylphenyläthylketon** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Benzylacetessigäther mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol. $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5 + K_2CO_3 + C_2H_6O$ (EHRLICH, *A.* 187, 15). Bei der Destillation der Kalksalze von Hydrozimmtsäure und Essigsäure (JACKSON, *B.* 14, 890). — Flüssig. Siedep.: 235—236°. Spec. Gew. = 0,998 bei 23,5° (gegen Wasser von 17,5°). Verbindet sich leicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Benzoësäure oxydirt. — $C_{10}H_{12}O.NaHSO_3 + H_2O$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Methylphenyldibromäthylketon $C_{10}H_{10}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CH_3$ — s. das Keton $C_{10}H_{10}O$ (s. unten).

4. Ketone $C_{11}H_{14}O$.

1. **Isobutylphenylketon** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und isovaleriansaurem Calcium (POPOW, *A.* 162, 153). — Flüssig. Siedep.: 225—226°. Spec. Gew. = 0,993 bei 17,5°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure, Isobuttersäure und Essigsäure oxydirt.

2. **Isopropylbenzylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure und Isobuttersäure (POPOW, FUCHS).

5. Keton $C_{13}H_{18}O$.

Tetrabromderivat $C_{13}H_{14}Br_4O = (CH_3)_2.CBr.CHBr.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$ — s. S. 1673.

CXCV. Keton $C_nH_{2n-10}O$.

Acetcinnamon (Benzylidenaceton) $C_{10}H_{10}O = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Glühen eines Gemenges von essigsaurem und zimmtsaurem Calcium. Entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Natrium und Methyljodid auf 120—130° oder beim Kochen von Zimmtaldehyd mit Holzgeist und $ZnCl_2$ (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 254, 257; CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2461). Wird leichter erhalten durch Eingiefsen von 10 Thln. (10procentiger) Natronlauge in ein Gemisch von 10 Thln. Bittermandelöl, 900 Thln. H_2O und 20 Thln. Aceton. Man lässt 2—3 Tage lang kalt stehen, schüttelt dann mit Aether aus und destillirt das in den Aether übergegangene Keton im Vacuum (CLAISEN, *B.* 14, 2471; vrgl. G. SCHMIDT, *B.* 14, 1461). — Stark glänzende, dicke Tafeln. Schmelzp.: 41—42°; Siedep.: 260—262° (i. D.) (Cl., Cl.). Spec. Gew. = 1,008 (E., L.). Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, viel weniger in Ligroïn. Löslich in Vitriolöl mit orangerother Farbe. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in den sekundären Alkohol $CH_3.CH(C_8H_9).OH$ über. Verbindet sich leicht mit Kaliumdisulfit. Liefert, mit Bittermandelöl und Natron versetzt, das Keton $C_{17}H_{14}O$.

Bromid $C_{10}H_{10}Br_2.O$. Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ (CLAISEN, CLAPARÈDE).

CXCVI. Keton $C_nH_{2n-12}O$.

Benzylidenmesityloxyd $C_{13}H_{14}O = (CH_3)_2.C:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch äquivalenter Mengen Bittermandelöl und Mesityloxyd (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 351). $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3 + C_7H_6O =$

) + H_2O. — Hellgelbliche, nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit. Siedep.: 178—179° mm.
omid $C_{13}H_{14}O.Br_4$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 118° (CLAISEN, CLAPARÈDE, 2461).

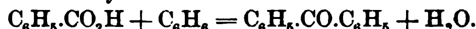
CXCVII. Ketone $C_nH_{2n-16}O = (C_nH_{2n-7})_2.CO$.

Ketone $C_nH_{2n-16}O$ entstehen: 1) durch Glühen der Calciumsalze der Säuren $_8O$.
einem Säurechlorid und einem Metallradikal:



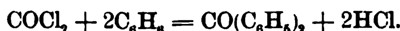
$$C_6H_5.COCl + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + Hg(C_6H_5)Cl.$$

Erhitzen eines Gemenges von aromatischer Säure und eines Kohlenwasserstoffes $_6$ mit Phosphorsäureanhydrid:



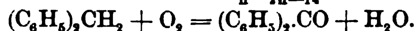
$$C_6H_5.CO_2H + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + H_2O.$$

ler Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, in Gegen- n Chloraluminium:



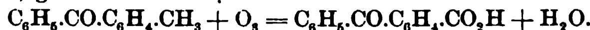
$$COCl_2 + 2C_6H_6 = CO(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

ler Oxydation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}:



$$(C_6H_5)_2CH_2 + O_2 = (C_6H_5)_2.CO + H_2O.$$

Ketone $C_nH_{2n-16}O$ verbinden sich nicht mit Alkalidisulfiten. Gegen Natrium- n verhalten sie sich wie die Ketone $C_nH_{2n-8}O$. Beim Erhitzen mit Jodwasser- e werden sie zu Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} reducirt. Ketone, welche eine ette haben, gehen bei der Oxydation leicht in eine Säure über:



$$C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

ophenon $C_{13}H_{10}O = (C_6H_5)_2.CO$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von benzoat (PELIGOT, *A.* 12, 41; CHANCEL, *A.* 72, 279). Aus Benzoylchlorid und lberphenyl bei 180° (OTTO, *B.* 3, 197). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit und etwas Zink auf 180—200° entsteht eine kleine Menge Benzophenon (GRU- :, MERZ, *B.* 6, 1243). Aus Benzoësäure, Benzol und P_2O_5 bei 180—200°. RITS, MERZ, *Z.* 1871, 705; *B.* 6, 538). Aus Benzol und $CO.Cl_2$ bei Gegenwart loraluminium (FRIEDEL, *B.* 10, 1854). Bei der Oxydation von Diphenylmethan CH_2 (ZINCKE, *A.* 159, 377). — *Darstellung.* Man destillirt Calciumbenzoat, fraktionnirt illat und fängt das bei 190—210° Siedende gesondert auf. Dieser Antheil erstarrt bald; abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. — Man leitet Chlorkohlenoxydgas durch dem etwas festes Chloraluminium zugesetzt ist, oder man sättigt Benzol mit $COCl_2$, in e, und giebt in kleinen Antheilen Chloraluminium hinzu (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* 1). — Grofse, rhombische Prismen. Schmelzp.: 48—48,5° (LINNEMANN, *A.* 133, dep.: 305° (i. D.) (ZINCKE). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Zerfällt beim Erhitzen mit Kalikalk auf 260° in Benzol und Benzoësäure. CO + KHO = $C_6H_6 + K.C_7H_5O_2$ (CHANCEL). Verbindet sich nicht mit Ammoniak , *A.* 187, 199). Mit alkoholischem $(NH_4)HS$ entsteht das Mercaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$. on Natriumamalgam zu Benzhydrol $C_{13}H_{12}O$ reducirt. Mit Zink und Schwefel- ı alkoholischer Lösung, entsteht zunächst Benzpinakon $C_{26}H_{22}O_2$, dann α-Benz- n $C_{26}H_{20}O$ und bei langer Einwirkung noch viel β-Benzpinakolin (THÖRNER, , *B.* 11, 1396). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Diphenylmethan (GRAEBE, *B.* 8, 1624). Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, neben Tetraphenyl- $_{26}H_{22}$ und Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$, beim Glühen von Benzophenon mit Zink- STÄDEL, *A.* 194, 307). Brom wirkt erst in höherer Temperatur und dann sub- ıd ein. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Dinitrobenzophenon. PCl_5 erzeugt orid $(C_6H_5)_2.CCl_2$. Benzophenon verbindet sich mit Vitriolöl zu einer Disulfon- nd mit rauchender Schwefelsäure zu dem Sulfon $SO_2.(C_6H_4)_2.CO$.

lotropes Benzophenon. Entsteht, unter nicht sicher festgestellten Bedingungen, Oxydation von Diphenylmethan und bei der Destillation eines Gemenges von ıurem und essigsaurem Calcium (ZINCKE, *A.* 159, 377). — Grofse (monokline?) le. Schmelzp.: 26—26,5°. Siedet bei derselben Temperatur wie das gewöhnliche ıenon. Geht bei längerem Aufbewahren, rasch durch Berührung mit gewöhnlichem ıenon, in die letztere Modifikation über. Leicht löslich in Alkohol und Aether; ungen hinterlassen beim Verdunsten ein Oel, das [illegible] Stehen oder Berührung mit einem Krystalle Benzophenon fest [illegible].

Chlorbenzophenon $C_{13}H_9ClO = C_6H_4Cl.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Chlorbe Benzoësäure und P_2O_5 bei 180—200°. $C_6H_5Cl + C_6H_5.CO_2H = C_6H_4Cl.CO.C_6H_5$ — (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 547). — Breite Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: bis 76°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Leicht löslich in heifsem Weingeist und Ae wenig in kaltem Weingeist und in Ligroïn.

Benzophenonchlorid (Diphenyldichlormethan) $C_{13}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5)_2.CCl_2$. *Bildung.* Aus Benzophenon und PCl_5 (BEHR, *B.* 3, 752). — Flüssig. Siedet unter setzung bei 305° (i. D.) und unzersetzt bei 220° (bei 671 mm); spec. Gew. = 1,23 18,5° (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 909). Ungemein reaktionsfähig. Wird von k Wasser sehr langsam, von heifsem rasch zersetzt in HCl und Benzophenon. Giebt KHS Thiobenzophenon. Beim Erhitzen mit Silber entsteht Tetraphenyläthylen C Trocknes Ammoniak wirkt nicht ein; mit alkoholischem Ammoniak entstehen Sal und Benzophenon (PAULY, *A.* 187, 217); mit Dimethylanilin die Base $(C_6H_5)_2C(C_6H_4$ $N(CH_3)_2$ (s. Triphenylmethan).

Brombenzophenon $C_{13}H_9BrO = C_6H_4Br.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Bromb Benzoësäure und P_2O_5 bei 180—200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 547). — Krysta Schmelzp.: 81,5°. Destillirt unzersetzt.

Gebromtes Benzophenon $C_{26}H_{15}Br_5O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzop mit Brom auf 150° (LINNEMANN, *A.* 133, 5). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.:

Dinitrobenzophenone $C_{13}H_8N_2O_5 = [C_6H_4(NO_2)]_2.CO$. *Bildung.* Beim Auflös Benzophenon in rauchender Salpetersäure (CHANCEL, LAURENT, *J.* 1847/48, 667) e α- und in viel gröfserer Menge β-Dinitrobenzophenon (STÄDEL, *A.* 194, 349). beim Behandeln von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit rauchender Salpetersäure (MANN, *A.* 133, 100; STÄDEL). Beim Oxydiren der beiden isomeren Dinitrodi methane (Schmelzp.: 183° und 118°) mit Chromsäure entstehen α- und γ-Dinitr phenon (DOER, *B.* 5, 797; STÄDEL).

α-Dinitrobenzophenon. *Darstellung.* Man trägt Benzophenon in (8—10 Th gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, erwärmt auf 60° und hält die Lösun Stunden bei dieser Temperatur. Dann fällt man mit Wasser, wäscht den Niedersch krystallisirt ihn aus Eisessig um. Erst krystallisiren Nadeln von α-Dinitrobenzophenon Blättchen der β-Modifikation (STÄDEL). — Bequemer erfolgt die Darstellung durch Oxyda Dinitrodiphenylmethan (Schmelzp.: 183°) mit einer Lösung von CO_3 in Eisessig (STÄDEL, *B.* 11, 1747). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 189—190° (ST.).

β-Dinitrobenzophenon. *Bildung.* S. die α-Modifikation. — Blättchen. Sc 148—149° (ST.).

γ-Dinitrobenzophenon. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dinitrodipheny (Schmelzp.: 118°) durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig (STÄDEL). — B Schmelzp.: 195—196°.

p-Amidobenzophenon (Benzoanilin) $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2)$. *B* Beim Kochen von Phtalylbenzoanilin mit alkoholischem Kali. $C_6H_4(CO)_2.N.C_6H_4$ $+ 2H_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2) + C_6H_4(CO_2H)_2$ (DÖBNER, *A.* 210, 268). — G Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem viel leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Verbindet Säuren. Liefert mit salpetriger Säure p-Benzoylphenol. Geht beim Schmelzen m in Benzophenylnitril $C_{13}H_9N$ über. Giebt beim Erwärmen mit (1 Mol.) PCl_5 e Flüssigkeit $C_6H_5.CCl\langle{}^{C_6H_4}_{NH}$ (?), aus der beim Versetzen mit Anilin und Schwe unter heftiger Reaktion, Diamidotriphenylcarbinol $(NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$ resul

Salze und Derivate: DÖBNER. — $(C_{13}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, schw in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{11}NO)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln; ziemlich schwer löslich i Wasser, fast unlöslich in kaltem.

Dimethylamidobenzophenon (Benzoyldimethylanilin) $C_{15}H_{15}NO =$ ($C_6H_4.N(CH_3)_2$. 1. α-Verbindung. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle von säure und Dimethylanilin mit P_2O_5 auf 180—200° (O. FISCHER, *A.* 206, 88). — (aus Ligroïn). Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 330—340°. Leicht löslich in Alkohol weniger leicht in Ligroïn. Bildet mit Säuren ziemlich unbeständige Salze.

2. p-Verbindung. *Bildung.* Beim Erhitzen von Malachitgrün mit conc. S auf 250° (DOEBNER, *B.* 13, 2225). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: different. Verbindet sich mit CH_3J zu Trimethylamidobenzophenonjodid.

Jodmethylat (Trimethylamidobenzophenonjodid) $C_7H_5O.C_6H_4.N(CH_3)_3J$ *Bildung.* Aus p-Amidobenzophenon, Holzgeist und Methyljodid bei 100° (DOEB 210, 269). — Das Jodmethylat bildet grofse, atlasglänzende Tafeln (aus heifsem Schmilzt bei 181° und zerfällt dabei in Methyljodid und p-Benzoyldimethylanilin. löslich in kaltem Wasser.

Dinitrodimethylamidobenzophenon $C_{15}H_{13}(NO_2)_2NO$. *Bildung.* Beim Erwärmen -Dimethylamidobenzophenon mit rauchender Salpetersäure (FISCHER). — Warzen verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Acetamidobenzophenon $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus midobenzophenon und Acetylchlorid (DOEBNER, *A.* 210, 270). — Lange Nadeln (aus ünntem Weingeist). Schmelzp.: 153°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht lös- in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Benzoylphenylurethan $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus midobenzophenon und Chlorameisensäureester (D.). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: . Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heißem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, er und siedendem Eisessig.

Benzoylphenylthioharnstoff $C_{27}H_{20}N_2SO_2 = (C_6H_5.CO.C_6H_4.NH)_2.CS$. *Bildung.* mehrtägigem Kochen von p-Amidobenzophenon mit CS_2 und absolutem Alkohol, r Zusatz von etwas Kali (D.). — Glänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). melzp.: 166°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Aether, CS_2, ol, leichter in Chloroform.

Benzoylamidobenzophenon $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* p-Amidobenzophenon und Benzoylchlorid (D.). — Seideglänzende Blättchen (aus Al- ol). Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht siedendem Alkohol, in Benzol und Eisessig.

Phtalylbenzoanilid $C_{21}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.N.C_8H_4O_2$. *Bildung.* Bei 10—12- digem Erhitzen von 75 g Phtalanil $C_8H_4O_2.N.C_6H_5$ mit 50 g Benzoylchlorid, unter weiligem Zusatz von (1 g) Chlorzink (DOEBNER, *A.* 210, 267). Das Produkt wird aus essig umkrystallisirt. — Große Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in sser, schwer löslich in Aether und in heißem Alkohol, reichlich in heißem Eisessig. fällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Phtalsäure und Benzoanilin.

Benzoylphenylisonitril $C_{14}H_9NO = C_6H_5.CO.C_6H_4.NC$. *Bildung.* Beim Kochen 10 g p-Amidobenzophenon mit 8 g $CHCl_3$ und alkoholischem Kali (DOEBNER). Der kohol wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und das Isonitril durch Aether geschüttelt. — Seideglänzende Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). Riecht (nur der Wärme) widerlich. Schmelzp.: 118—119°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlös- in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Cl_3, Benzol, schwer in Ligroïn. Sehr beständig gegen Alkalien. Wird von Mineral- ren in Ameisensäure und Benzoanilin gespalten.

Benzophenylnitril $C_{13}H_9N = C_6H_5.C\langle{}^{C_6H_4}_{N}\rangle$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. midobenzophenon mit 4—5 Thln. Chlorzink (DOEBNER, *A.* 210, 276). Die wässrige ung der Schmelze wird mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung, durch ütteln mit Salzsäure, von Amidobenzophenon befreit. — Glänzende Blättchen (aus srigem Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich siedendem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Destillirt unzersetzt hoher Temperatur. Indifferent.

Diamidobenzophenone $C_{13}H_{12}N_2O = [C_6H_4(NH_2)]_2.CO$.

α-Diamidobenzophenon. *Bildung.* Aus *α*-Dinitrobenzophenon mit Zinn und lzsäure (STÄDEL, SAUER, *B.* 11, 1747). — Nadeln. Schmelzp.: 172°. Geht beim Be- ndeln mit salpetriger Säure in Dioxybenzophenon $C_{13}H_8(OH)_2O$ (Schmelzp.: 210°) er. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl$. Große, dicke Tafeln. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl + 2SnCl_2$. Krystalle.

β-Diamidobenzophenon. *Bildung.* Bei der Reduktion von *β*-Dinitrobenzo- enon mit alkoholischem Schwefelammonium (CHANCEL, *A.* 72, 281) oder mit Zinn und lzsäure (STÄDEL, *A.* 194, 356; vgl. DOER, *B.* 5, 797). — Feine, gelbe Nadeln (aus Al- hol). Schmelzp.: 165°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, in Alko- l und Aether. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl$. Tafeln. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (CHANCEL).

Acetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = [NH(C_2H_3O).C_6H_4]_2.CO$. *Bildung.* Aus *β*-Diamido- nzophenon und Essigsäureanhydrid (STÄDEL). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 226,5°.

Tetramethyldiamidobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2O = CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Man tigt Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur mit der theoretischen Menge $COCl_2$, lt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (MICHLER, *B.* 9, 716. 00). — Blättchen. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der wirkung von Natriumamalgam scheint der entsprechende, sekundäre Alkohol (OH).$[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ zu entstehen. Das Diamidophenon $C_{17}H_{20}N_2O$ verbindet sich t Säuren. — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Kleine, goldglänzende Blättchen.

Isotetramethyldiamidobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Durch handeln von Dimethylanilin mit Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ und Zerlegen

des Produktes $(CCl_2.[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2?)$ mit Wasser (MICHLER, MORO, *B.* 12, 1168). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Krystalle.

Tetraäthyldiamidobenzophenon $C_{21}H_{28}N_2O = CO[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten der theoretischen Menge $COCl_2$ in kalt gehaltenes Diäthylanilin (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1914). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—96°. $C_{21}H_{28}N_2O.2HCl.PtCl_4$.

Verbindungen von Benzophenon mit Basen.

Diphenylmethylenanilin $C_{19}H_{15}N = (C_6H_5)_2.C.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ in (4 Mol.) Anilin (PAULY, *A.* 187, 199). — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Aether); Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 109°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in warmem Alkohol oder Aether und in Benzol, Anilin, CS_2. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°, wird aber beim Erwärmen mit Säuren sofort gespalten in Anilin und Benzophenon.

Benzophenonchlorid und Methylanilin setzen sich um in Diphenylmethylenanilin und Dimethylanilin. $(C_6H_5)_2.CCl_2 + 3C_6H_5.NH(CH_3) = (C_6H_5)_2.CNC_6H_5 + C_6H_5N(CH_3)_2.HCl + C_6H_5.NH(CH_3).HCl$. Ebenso wirkt Aethylanilin (PAULY).

Dimethylanilin wirkt erst beim Erwärmen auf Benzophenonchlorid ein. Das Produkt versetzt man mit Wasser und Aether. In die ätherische Schicht geht dann die Base $C_{21}H_{21}N$ (s. Triphenylmethan) über, während in der wässrigen Schicht die Base $C_{17}H_{24}N_2$ als salzsaures Salz zurückbleibt (PAULY, *A.* 187, 209).

Base $C_{17}H_{24}N_2$. Blättchen (aus Alkohol). — Das salzsaure Salz bildet kleine, leicht lösliche Säulen. — $(C_{17}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes, schwer lösliches Pulver.

Diphenylmethylen-p-Toluidin $C_{20}H_{17}N = (C_6H_5)_2.CN(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Benzophenonchlorid und (3 Mol.) p-Toluidin (PAULY, *A.* 187, 214). — Dickflüssiges Oel. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Wird von Säuren leicht in p-Toluidin und Benzophenon gespalten.

Thiobenzophenon $C_{13}H_{10}S = (C_6H_5)_2CS$. *Bildung.* Aus Benzophenonchlorid und K_2S oder KHS. Im letzteren Falle entsteht daneben das Mercaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$ (ENGLER, *B.* 11, 923). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 146,5°. Wird von einer Lösung von CrO_3 in Eisessig in Benzophenon übergeführt. Bleibt beim Kochen mit Alkohol und Kupferpulver unverändert. Bei längerer Einwirkung von H_2S, in alkoholischer Lösung, oder beim Versetzen einer Lösung von Thiobenzophenon mit KHS und dann mit Salzsäure scheint das Mercaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$ zu entstehen.

Benzophenondisulfonsäure $C_{13}H_{10}S_2O_7 = CO(C_6H_4.SO_3H)_2$ (?). *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure (STÄDEL, *A.* 194, 314). Wie es scheint entstehen 2 isomere Säuren. Man sättigt das Produkt mit Baryt und reinigt das Barymsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. — Die freie Säure krystallisirt nicht. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie Phenol und p-Oxybenzoësäure. — $Ba.C_{13}H_8S_2O_7$. Nadeln. — Das Kupfersalz krystallisirt aus Wasser und Alkohol in kleinen, grünen Blättchen.

Chlorid $C_{13}H_8S_2O_5.Cl_2 = CO(C_6H_4.SO_2Cl)_2$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (BECKMANN, *B.* 8, 992). — Mikroskopische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121,5°.

Tetrachlorid $C_{13}H_8S_2O_4.Cl_4 = CCl_2(C_6H_4.SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_{13}H_8S_2O_5Cl_2$ und (4 Mol.) PCl_5 (BECKMANN). Man behandelt das Produkt mit CS_2, wobei sich nur das Tetrachlorid löst. — Amorph. Schmelzp.: 128—129°. Schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Benzophenonsulfon $C_{13}H_8SO_3 = SO_2(C_6H_4)_2.CO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure (BECKMANN, *B.* 6, 1112). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 186—187°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, löslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° in eine isomere (?) Modifikation über, die bei 174—175° schmilzt und aus Aetheralkohol in citronengelben, kurzen, vierseitigen Säulen krystallisirt (BECKMANN, *B.* 8, 992).

p-Oxybenzophenon (p-Benzoylphenol) $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Das Benzoat entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Phenol mit 2 Mol. Benzoylchlorid erst für sich und dann unter Zusatz von etwas Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1245). (Benzoylchlorid wirkt, bei Gegenwart von Chlorzink, heftig auf Phenylacetat ein und erzeugt quantitativ Phenylbenzoat $C_6H_5.C_7H_5O_2$) (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 11, 2268). Beim Behandeln von p-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure (DÖBNER, *A.* 210, 275). Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ auf ein Gemenge von Phenol und Zinkstaub entsteht Benzoylphenol (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 9, 1919). Bequemer lässt sich Benzoylphenolbenzoat gewinnen durch Behandeln von Phenylbenzoat mit Benzotrichlorid und

..oxyd (oder mit Benzoylchlorid und Chlorzink) (DÖBNER, *A.* 210, 249). — *Darstellung.* ..erwärmt 30 g Phenol mit 45 g Benzoylchlorid, giebt, wenn keine Salzsäure mehr entweicht, .. Benzoylchlorid hinzu und erhitzt das Gemisch mehrere Stunden lang auf 180°, unter zeit..gem Zusetzen einer Messerspitze voll trocknen Chlorzinks. Der gebildete Benzoësäure.. wird mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser .. und durch CO_2 das Benzoylphenol gefällt. Man krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um ..). — Blättchen (aus wässrigem Alkohol), derbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 134°. ..illirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in ..em, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich nach Art der Phenole ..lkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali, ..möglichst niedriger Temperatur, in Benzol und p-Oxybenzoësäure. Beim Glühen mit ..staub wird Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$, neben wenig Benzol, gebildet. Wird von ..iumamalgam, bei gewöhnlicher Temperatur, in Benzhydrylphenol $C_{13}H_{12}O_2$ (s. S. 1397) ..geführt. — Corallinartiger Farbstoff $\begin{matrix}OH.C_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}O\\C_6H_4\end{matrix}$ (?) aus Oxybenzophenon, ..nol und Schwefelsäure: CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1350.

Acetat $C_{15}H_{12}O_3 = C_{13}H_9O.C_2H_3O_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°. ..ig löslich in Wasser, leicht in Aether, Benzol (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 10, 1970).

Benzoat $C_{20}H_{14}O_3 = C_{13}H_9O.C_7H_5O_2$. Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Aether). ..melzp.: 112,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, wenig löslich in ..sser, reichlich in Eisessig und Benzol (DÖBNER, *A.* 210, 251).

Dioxybenzophenone $C_{13}H_{10}O_3$. Symmetrische $CO(C_6H_4.OH)_2$. 1. o-Dioxy..nzophenon (Salicylphenol). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile Salicyl..re, Phenol und $SnCl_4$ auf 115—120° (MICHAEL, *B.* 14, 656). — *Darstellung.* Man ..cht das Produkt mit heifsem Wasser, löst es in Soda und fällt mit CO_2. Der Niederschlag ..d gereinigt durch Lösen in NaOH, Fällen mit CO_2 und Umkrystallisiren aus Benzol. — ..ramiden (aus Benzol); glänzende, blassgelbe Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: ..—144°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol oder Benzol. ..lich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Giebt mit $SnCl_4$ eine in hellgelben ..deln krystallisirende Verbindung. Wird von Natriumamalgam in das Alkoholphenol ..$H_{12}O_3$ übergeführt.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_8(C_2H_3O)_2O_3$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 87—88°. ..icht löslich in heifsem Alkohol, mäfsig schwer in heifsem Wasser (MICHAEL).

Carbonyldiphenyloxyd (o-Benzophenonoxyd) $C_{13}H_8O_2 = CO<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$. *Bil..ng.* Bei der Oxydation von Methylendiphenyloxyd $CH_2<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$ durch CrO_3 und ..igsäure (MERZ, WEITH, *B.* 14, 192). Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Dinatrium..icylat $Na_2.C_7H_4O_3$; bei der trocknen Destillation von o-chlorbenzoësaurem Natrium; bei .. Destillation von Phenylphosphat mit (fixen) salicylsauren Alkalien (R. RICHTER, *..pr.* [2] 23, 349). Entsteht in geringer Menge beim Ueberleiten von Phenoldämpfen ..er erhitztes Bleioxyd (?) (BEHR, DORP, *B.* 7, 399). — Lange Nadeln (aus Alkohol). ..hmelzp.: 170° (R.); 173—174° (M., W.). Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Mit Wasser..mpfen flüchtig. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Phenol und Salicylsäure (unter ..heriger Bildung von Salicylphenyläthersäure $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$?). Liefert beim Zusam..nreiben mit Brom ein bei 211—212° schmelzendes und aus Alkohol in Nadeln krystalli..endes Dibromderivat $C_{13}H_6Br_2O_2$ (BEHR, DORP). Wird von rauchender Jodwasser..ffsäure bei 160° zu Methylendiphenyloxyd reducirt. Mit Natriumamalgam entsteht (in alko..lischer Lösung) eine bei 199° schmelzende, krystallisirte Verbindung $C_{26}H_{18}O_3$ (R.).

Isocarbonyldiphenyloxyd $CO(C_6H_4)_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $POCl_3$ ..f Salicylsäureester oder auf Mononatriumsalicylat (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 23, 350). — ..hmelzp.: 91°. Löslich in Alkalien. Gegen HJ und KOH beständiger als Carbonyl..phenyloxyd; wird aber von Kalk zersetzt in Diphenylenoxyd und Diphenylketon.

2. p-(oder α-)Dioxybenzophenon. *Bildung.* Die Aether des Dioxydiphenyl..thans: $CH_2(C_6H_4.OC_2H_5)_2$, $CH_2(C_6H_4.OC_7H_5O)$ gehen beim Kochen mit CrO_3 und ..igsäure in Aether des Dioxybenzophenons über (GAIL, STAEDEL, *A.* 194, 334). Beim ..handeln von α-Diamidobenzophenon mit salpetriger Säure (STAEDEL, SAUER, *B.* 11, ..48). Aurin zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250° in Phenol und Dioxy..nzophenon. $C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = C_6H_5.OH + C_{13}H_{10}O_3$ (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1348). ..oxybenzophenon entsteht ferner beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° ..IEBERMANN, *B.* 6, 951; 11, 1435); beim Schmelzen von 1 Thl. Phenolphtaleïn mit ..Thln. Aetzkali: $(OH.C_6H_4)_2.C<\begin{matrix}O\\C_6H_4\end{matrix}>CO + H_2O = C_{13}H_{10}O_3 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure

(BURKHARDT, BAEYER, *A.* 202, 126). — Scheidet sich aus warmer, concentrirter, riger Lösung in kleinen tafelförmigen Krystallen und bei weiterem Erkalten in l Nadeln aus. Schmelzp.: 206° (BURKHARDT, BAEYER; LIEBERMANN); 210° (STAEDEL; CARO, GRAEBE). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Holzgeist, Aceton, warmem Eisessig und heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser; fast lich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien und Erden und wird aus der lösung durch CO_2 wieder abgeschieden. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in CO_2 und Phenol. Erwärmt man Dioxybenzophenon PCl_3, destillirt das überschüssige Phosphorchlorür ab und erhitzt den Rückstand Phenol und Schwefelsäure, so wird Aurin gebildet (CARO, GRAEBE). Von Natriumamalgam wird Dioxybenzophenon wahrscheinlich zu Dioxybenzhydrol ($OH.C_6H_4)_2.CH$ reducirt, das aber leicht in das Condensationsprodukt $C_2H_2.(C_6H_4.OH)_4$ übergeht. hitzt man die durch Natriumamalgam reducirte farblose Lösung, so wird sie roth. Färbung verschwindet aber beim Erkalten; Salzsäure färbt die farblose Lösung gelb und scheidet beim Kochen einen orangegelben Niederschlag ab, der sich in Natronlauge mit violettblauer Earbe löst.

Tetrabromdioxybenzophenon $C_{13}H_6Br_4O_3 = CO.(C_6H_2Br_2.OH)_2$. *Darstellung* versetzt eine Lösung von 5 Thln. Dioxybenzophenon in 30 Thln. Alkohol allmählich mit Lösung von 6 Thln. Brom in 10 Thln. Eisessig (BAEYER, BURKHARDT). — Lange N oder kurze Prismen oder Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—214°. Destillirt zersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Holzgeist Aceton, fast unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Löslich in verdünnten Alkalien. — $C_{13}H_4Br_4O_3$. Scheidet sich aus einer mit $BaCl_2$ versetzten, ammoniakalischen Lösung linisch ab.

Dimethyläther $C_{15}H_{14}O_3 = CO(C_6H_4.OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dioxybenzophenon mit alkoholischem Natron und CH_3J; bei der Oxydation von Anisilsäure (CH_3O... $C(OH).CO_2.H$ mit Eisessig und $K_2Cr_2O_7$ (BOESLER, *B.* 14, 328). — Nadeln (aus Al Schmelzp.: 144°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, und Benzol.

Dibromderivat $C_{15}H_{12}Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung methyläthers in $CHCl_3$ mit Brom (BOESLER). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Monäthyläther $C_{15}H_{14}O_3 = C_{13}H_9O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Dioxybenzophenon alkoholischem Kali und Jodäthyl (GAIL, STAEDEL). — Krystalle. Schmelzp.: 14 Löslich in Alkalien.

Diäthyläther $C_{17}H_{18}O_3 = C_{13}H_8O_3.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Oxydation oxydiphenylmethanäthyläther $CH_2(C_6H_4.OC_2H_5)_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (BECK. S *A.* 194, 338). Aus Dioxybenzophenon mit Kali und Aethyljodid (GAIL, STAE Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Unlöslich in Alkalien.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_8O_3.(C_2H_3O)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Sc 148° (BAEYER, BURKHARDT); 152° (GAIL, STAEDEL). Destillirt unzersetzt. Leich in Essigsäure, Aceton, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol.

Tetrabromdioxybenzophenondiacetat $C_{17}H_{10}Br_4O_5 = C_{13}H_4Br_4O_3(C_2H_3O)$... *stellung.* Durch Kochen von Tetrabromdioxybenzophenon mit Essigsäureanhydrid BURKHARDT). — Lange Nadeln.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen kohol). Schmelzp.: 181—182° (GAIL, STAEDEL). Sehr wenig löslich in Alko Aether, etwas mehr in Eisessig und heifsem Benzol. Wird durch Kochen mit scher Kalilauge leicht verseift.

3. β-Dioxybenzophenon. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Diamidobenzophenon mit salpetriger Säure (STAEDEL, SAUER, *B.* 13, 836). — Kleine Nadeln (aus Schmelzp.: 161—162°. In Wasser viel leichter löslich als α-Dioxybenzophenon. beim Schmelzen mit Kali leicht in Phenol und p-Oxybenzoësäure.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_{13}H_8O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = (C_7H_5O_2)_2.C_{13}H_8O$. Seideglänzende Blättchen (aus . Schmelzp: 101—102° (ST., S.).

Unsymmetrische Dioxybenzophenone $C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$.

4. Benzobrenzkatechin *Bildung.* Das Dibenzoat entsteht beim Erhitzen 32 g Brenzkatechindibenzoat mit 28 g Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ auf 12 NER, *A.* 210, 261). $C_6H_4(C_7H_5O_2)_2 + C_7H_5O.Cl = C_6H_5.CO.C_6H_3(C_7H_5O_2)_2$ Man verfährt wie bei der Darstellung von Benzoresorcin. — Kugelförmig Nadeln (aus heifsem Wasser). Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $^1/_2H_2O$, das entweicht. Schmelzp.: 145°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in

m Alkohol. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Die ammoniakalische irt, in der Kälte, Silberlösung; beim Erwärmen entsteht ein Silberspiegel. he Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive, rein grüne Färbung, welche ıes Tropfens Ammoniumcarbonat blutroth wird.

ıt $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O(C_7H_5O_2)_2$. Grofse Krystalle (aus Aetheralkohol). °. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (D.).

·sorcin. *Bildung.* Der Dibenzoylester des Benzoresorcins entsteht, neben ndibenzoat, beim Behandeln eines Gemenges von Resorcindibenzoat mit 2 Mol. ı und etwas Chlorzink bei 100—120°. Je höher die Temperatur ist, um teht von dem Ester des Dibenzoresorcins (DOEBNER, *A.* 210, 256). — Man kocht das Rohprodukt mit Wasser aus, verseift es durch alkoholisches Lösung mit CO_2 und entzieht dem Niederschlage durch CS_2 die Oxyketone. dann durch Alkohol getrennt, in welchem Benzoresorcin viel leichter löslich Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 144°. Unlöslich in kaltem h in heifsem, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in kaltem in heifsem. Löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenhmutzig braunrothe Färbung.

ıt $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$. Grofse Prismen (aus Eisessig und Alkohol). 1°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Unlöslich in Wasser und alien; wird beim Kochen mit alkoholischem Kali langsam verseift.

enzophenon $C_{13}H_{10}O_4 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(OH)_2$. *Darstellung.* Durch ıer Gewichtstheile Salicylsäure und Resorcin auf 195—200° (MICHAEL, *B.* 14, zende, blassgelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134°. Leicht lösn Alkohol und Benzol. Unlöslich in kalter verdünnter Sodalösung; löst m Erwärmen und wird durch CO_2 wieder ausgefällt.

ʳbenzophenon $C_{13}H_{10}O_7 = CO[C_6H_2(OH)_3]_2$. **Anhydropyrogallolketon** $C_6H_2(OH)_2]_2.CO$. *Bildung.* Galleïn (s. S. 1620) zerfällt beim Schmelzen mit säure und Anhydropyrogallolketon (BUCHKA, *A.* 209, 270). $C_{20}H_{10}O_7 + H_2O +$ — $C_{13}H_8O_6$. — Hellbraunes Krystallpulver. Schwer löslich in heifsem Wasser, HCl_3 und Benzol, löslich in Alkohol und Aceton. Schmilzt bei hoher Tem- Zersetzung. Löst sich in Natronlauge mit gelbbrauner Farbe. Wird von ıngegriffen. Wird in essigsaurer Lösung durch Natriumamalgam reducirt.

at $C_{21}H_{16}O_{10} = C_{13}H_4(C_2H_3O_2)_4O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Anketon mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Würfel Schmelzp.: 237°.

$_4H_{12}O$.

yltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Vern Erhitzen von Benzoësäure mit Toluol und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, Phenyltolylketon). — Flüssig. Siedep.: 315—316° (i. D.). Wird bei —18° OR, RILLIET, *B.* 12, 2301). Liefert bei 8tägigem Kochen viel Anthracen, ur Anthrachinon. Geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen $C_{14}H_{10}$ -Phenyltolylketon in Dampfform über erhitztes Bleioxyd geleitet, so entsteht (Unterschied von p-Tolylphenylketon, welches keine Anthracenderivate :. DORP, *B.* 6, 754). Geht beim Behandeln mit Chromsäuregemisch in :oësäure (Schmelzp.: 85 bis 87°) über; beim Oxydiren mit Braunstein und entsteht Anthrachinon (BEHR, DORP, *B.* 7, 16). Chlor erzeugt, bei 110—120°, :hlorid $C_{14}H_8Cl_2O$.

.enyltolylketon $C_{14}H_{12}O_3 = (OH.C_6H_3.CH_3).CO.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Rosolsäure mit Wasser auf 220—250° (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 196). H_4 ... $+ H_2O = C_{14}H_{12}O_3 + C_6H_5.OH$ (Phenol). — Krystalle. Schmelzp.: ı in kochendem Wasser.

. $C_{18}H_{16}O_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}O$. Nadeln. Schmelzp.: 148—150°. Unlöslich icht löslich in Alkohol und Essigsäure (GR., C.).

ʼlamidophenyltolylketon $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *Bil-* Benzoësäure, Dimethyl-o-Toluidin und P_2O_5 (O. FISCHER, *A.* 206, 91). — ɪiefse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67°; Siedep.: 350—360°.

ıyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus m-Toluylsäurechlorid, ʼhloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300). — Flüssig. Siedep.: 305 bis lert sich nicht bei 8tägigem Kochen. Giebt beim Erhitzen mit Jodwasser- l Phosphor Benzyltolyl $C_7H_7.C_7H_7$.

harzigen Nebenproduktes von der Darstellung des Mononitrodesoxybenzoïns in Salpeter (spec. Gew. = 1,48).

α-Modifikation. Kleine, gelbliche Nadeln. Löslich in 565 Thln. kalten und 12 Thln. kochenden Alkohols (von 95%); leicht löslich in kochendem Benzol oder essig, sehr wenig in kochendem Aether. Schmelzp.: 112—114°. Giebt mit CrO_3 und Es säure Isodinitrobenzil, m- und p-Nitrobenzoësäure.

β-Modifikation. Große, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Löslich 780 Thln. kalten und in 24 Thln. kochenden Alkohols (von 95%). In kochendem Be oder Eisessig weniger löslich als die *α*-Modifikation. Giebt mit Sn und HCl eine krys lisirte, bei 280° schmelzende Base, deren krystallisirtes Platinsalz der Formel $C_{14}H_{1}$ NH $2HCl.PtCl_4$ entspricht. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure m-Nitrobenzoësäure, aber k Isodinitrobenzil.

γ-Modifikation. Große, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Löslich 1497 Thln. kalten und in 53 Thln. kochenden Alkohols. Giebt mit Sn und HCl e krystallisirte oberhalb 280° schmelzende Base. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Es säure wird nur Isodinitrobenzil erhalten.

Amidodesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}(NH_2)O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrob $C_{14}H_9(NO_2)O_2$ (GOLUBEW, *Ж.* 6, 114) oder von Nitrodesoxybenzoïn (GOBULEW, Ж 101) mit Zinn und Salzsäure. — Dünne Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schm 95°. Löslich in 302 Thln. kochenden Wassers, sehr leicht löslich in kochendem Alk — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in heißem W schwerer in Alkohol. 1 Thl. löst sich in 396 Thln. kalten Wassers. — $(C_{14}H_{13}NO.HCl)_2$. — $(C_{14}H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt bei 230°.

Diamidodesoxybenzoïn — s. *β*- und *γ*-Dinitrodesoxybenzoïn.

Benzamaron $C_{70}H_{56}O_4$. *Bildung.* Eine Lösung von 100 g Desoxybenzoïn 100 g Aetzkali in 1 l Alkohol (von 90%) bleibt 14 Tage lang an der Luft stehen (*Z.* 1871, 127). — Nadeln. Schmelzp.: 225°. 1 Thl. löst sich in 157 Thln. koch und in 1130 Thln. kaltem Alkohol (von 97%), in 35 Thln. kochender Essigsäure löslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Natron und Alkohol in Benzoësäure oxybenzoïn und Amarsäure $C_{46}H_{42}O_6$. Beim Kochen mit Natron und homologen holen entstehen Homologe der Amarsäure, z. B. bei Anwendung von Isobutyl Isobutylamarsäure $C_{50}H_{50}O_6$.

Oxyphenylbenzylketon (Benzoïn) $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. *Bi* Bittermandelöl, mit Cyankalium in Berührung, wandelt sich bald in das isomere I um (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 276). Entsteht bei der Reduktion von Benzil (S. 16 Eisen und Essigsäure, Zink und Salzsäure oder mit $K_2S.C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + H_2 =$ $CH(OH).CO.C_6H_5$. Bei der Oxydation von Hydrobenzoïn $C_{14}H_{12}(OH)_2$. — *Darst* Man versetzt reines Bittermandelöl mit schwacher, alkoholischer Cyankaliumlösung (Zi 34, 186). Nach ZINCKE (*A.* 198, 151) erhitzt man 200 g reines (blausäurefreies) Bittermand der Lösung von 20 g KCN (von 94—95%) in 800 g Weingeist (von 50%) kurze Zeit am Kül lässt erkalten. Das ausgeschiedene Benzoïn wird abgesogen und das Filtrat abermals mit etw erhitzt. — Sechsseitige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (LIMPRICHT, JENA, *A.* 1 Zersetzt sich etwas bei der Destillation; liefert bei dreimal wiederholter Destillation viel mandelöl und daneben Benzil, Desoxybenzoïn und Wasser. $3C_{14}H_{12}O_2 = 2C_7H_6O + C$ (Benzil) + $C_{14}H_{12}O$ (Desoxybenzoïn) + H_2O. Dieselben Produkte entstehen, wenn dampfförmig durch eine glühende Röhre geleitet wird (ZININ, *B.* 6, 1207). Lim und JENA beobachteten, in letzterem Falle, nur die Bildung von Bittermandelöl und Benzoïn ist in kaltem Wasser unlöslich, es löst sich sehr wenig in kochendem Wa kochendem Alkohol viel leichter als in kaltem. Beim Glühen von Benzoïn mit kalk wird Benzol gebildet. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Desoxybenzoïn C Stilben $C_{14}H_{12}$ und ein öliger Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ (LIMPRICHT, JENA). Be handeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entstehen Desoxy (ZININ, *A.* 126, 218) und daneben Desoxybenzoïnpinakon $C_{28}H_{24}(OH)_2$ und Hydro (GOLDENBERG, *A.* 174, 332). Natriumamalgam reducirt zu Hydrobenzoïn; läs Natriumamalgam auf eine stets sauer gehaltene Lösung einwirken, so entsteht Desoxybenzoïnpinakon (GOLDENBERG); ZAGUMENNY (*Ж.* 7, 47) erhielt in letzterem nur Hydrobenzoïn. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 13 Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ gebildet (GOLDENBERG). Wird von Chlor (LAURENT, *A.* 17, 8 Salpetersäure in Benzil $C_{14}H_{12}O$ übergeführt (ZININ). Chromsäuregemisch oder leonlösung oxydiren zu Bittermandelöl und Benzoësäure (ZINCKE, *B.* 4, 839). reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung (E. FISCHER, *A.* 211, 215). Wir Schmelzen mit Aetzkali in Benzoësäure übergeführt (LIEBIG, WÖHLER). Erhit

zoïn mit alkoholischem Kali an der Luft, so entstehen Benzoësäure, wenig Benzil-re, Benzoïnäther $C_{28}H_{22}O_3$ (LIMPRICHT, JENA) und Aethyldibenzoïn $C_{30}H_{26}O_4$ (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 336). Erhitzt man mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, so werden Benzoësäure, Hydrobenzoïn und Aethylbenzilsäure $C_{16}H_{16}O_3$ gebildet. Wirkt sehr concentrirtes alkoholisches Kali bei 160° ein, so resultiren Benzoësäure, Stilben, ein Körper $C_{28}H_{26}O_2$ (Benzoïnpinakon?) und wenig Aethylbenzilsäure (L., Verwandelt sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° in ein Gemenge Lepiden $C_{28}H_{20}O$, Benzil und einem Oel (ZININ). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$ gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT). Fünfprocentige Schwefelsäure wirkt erst bei höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren ein und liefert Benzil, neben sehr wenig Lepiden (ZININ, *J.* 1880, 613). Vitriolöl wandelt Benzoïn in Benzil um (ZININ). Benzoïn verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak zu Benzoïnam $C_{28}H_{24}N_2O$ und Benzoïnimid $C_{14}H_{11}N$. Mit Anilin scheint, bei 200°, die Bittermandelöl-verbindung $C_6H_5.CH.NC_6H_5$ zu entstehen (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 356).

Aethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(OC_2H_5).CO.C_6H_5$. *Darstellung.* Man erhitzt 2—3 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150° je 1 g Natrium mit 4 g Benzoïn und 20 ccm Alkohol (von 92%). Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und nach 12 Stunden filtrirt. In das Filtrat geht nur Aethylbenzylsäure $C_{16}H_{16}O_3$ über. Den Filterinhalt löst man in Alkohol und erhält zunächst Krystalle von Hydrobenzoïn, dann von Benzoïnäthyläther und zuletzt von dem Körper $C_{28}H_{26}O_2$ (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 96). — Prismen. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, nicht angegriffen.

Aethyldibenzoïn $C_{30}H_{26}O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Benzoïn (JENA, *A.* 155, 79; LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 336) oder Acetylbenzoïn (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92) mit alkoholischer Kalilauge. Beim Erhitzen mit Benzilsäure auf 180° (JENA). — Kleine, monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: ...°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert mit Salpetersäure kein Benzil.

Acetyläthyldibenzoïn $C_{32}H_{28}O_5 = C_{30}H_{25}(C_2H_3O)O_4$. *Bildung.* Aus Aethyldibenzoïn und Acetylchlorid (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 337). — Krystalle. Schmelzp.: 145°.

Benzoïnäther $C_{28}H_{22}O_3$. *Bildung.* Bei 3stündigem Kochen von Benzoïn mit alkoholischem Kali im Wasserbade, am Kühler (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 94). $2C_{14}H_{12}O_2 = C_{28}H_{22}O_3 + H_2O$. — Kleine, warzenförmig vereinigte Krystalle. Schmelzp.: 157°.

Benzoïnacetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$. *Bildung.* Aus Benzoïn und Acetylchlorid (ZININ, *A.* 104, 120). — Monokline Prismen oder Tafeln (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92). Schmelzp.: 75° (J., L.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Essigsäure, Benzoësäure, Benzilsäure und Aethyldibenzoïn. Conc. Salpetersäure erzeugt zwei Nitroprodukte. Mit Natriumamalgam entsteht Hydrobenzoïn.

Succinat $C_{32}H_{26}O_6 = (C_{14}H_{11}O_2)_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzoïn mit Succinylchlorid auf 100° (LUKANIN, *B.* 5, 331; vrgl. JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92). Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Benzoat $C_{21}H_{16}O_3 = C_{14}H_{11}(C_7H_5O)O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzoïn mit Benzoylchlorid (ZININ). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in 6 Thln. kochendem Alkohol (von 80%), leicht in Aether. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Benzilsäure.

Nitrobenzoïnbenzoat $C_{21}H_{15}(NO_2)O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. Benzoïnbenzoat in 1½ Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ZININ). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Löslich in 12 Thln. kochenden Alkohols.

Ammoniakderivate des Benzoïns (ERDMANN, *A.* 135, 181). 1. **Benzoïnam** $C_{28}H_{24}N_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoïn mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 26, 666). Der Röhreninhalt wird abfiltrirt; im Filtrate befindet sich Benzoïnimid. Das Ausgeschiedene kocht man mit Alkohol aus, wobei das Lophin in Lösung geht. $2C_{14}H_{12}O_2 + 2NH_3 = C_{28}H_{24}N_2O + 3H_2O$. — Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Erhitzen über 120° in Bittermandelöl und Amarin. Benzoïnam löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol und wird daraus durch NH_3 gefällt. Die saure, alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das auf Zusatz von Wasser ausfällt.

Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak erhielt LAURENT (*Berz. Jahresb.* 18, ...) einen krystallisirten Körper, den er als Benzoïnamid $C_{21}H_{18}N_2$ bezeichnete. Derselbe scheint nur Benzoïnam $C_{28}H_{24}N_2O$ gewesen zu sein.

2. **Benzoïnimid** $C_{14}H_{11}N$. *Bildung.* Ist in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Benzoïnams enthalten. $C_{14}H_{12}O_2 + NH_3 = C_{14}H_{11}N + 2H_2O$. — Gelb-

weifses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in salzsäurehaltigem Weingeist.

Lepiden $C_{28}H_{20}O$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzil und einem Oele, bei 7—8-stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Benzoïn mit ($1^1/_2$ Thl.) bei + 8° gesättigter Salzsäure auf 130° (ZININ, *Z.* 1867, 313). Das Produkt der Einwirkung wird vom Oele und von Benzil durch Waschen mit Aether befreit. — Schuppen. Schmelzp.: 175°. Verdampft bei 220°. Unlöslich in Wasser. Löslich in 170 Thln. kochendem Alkohol, in 32 Thln. Aether bei 17°, in 28 Thln. kochendem Eisessig, in 8 Thln. kaltem Benzol. Wird von kochendem, alkoholischem Kali nicht angegriffen. Salpetersäure oder Chromsäure oxydiren zu Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$. Ebenso wirkt Chlor; Brom erzeugt Dibromlepiden. Mit PCl_5 wird Dichlorlepiden erhalten.

Isolepiden $C_{28}H_{20}O$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Oxylepiden (ZININ, *Ж.* 5, 20). Das Produkt wird mit Aether gewaschen, erst aus alkoholischem Kali und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether nimmt Isooxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ auf. — Tafeln. Schmelzp.: 150°. Nicht unzersetzt flüchtig. Löslich in 18 Thln. kochendem Alkohol (von 95%). Löslich in 2 Thln. kochender Essigsäure (ZININ, *J.* 1877, 394). Wird von alkoholischen Kali nicht angegriffen. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Dihydroisolepiden $C_{28}H_{22}O$ und von Natriumamalgam zu Tetrahydroisolepiden reducirt. Oxydationsmittel erzeugen Oxyisolepiden und zuletzt Benzophenon.

Dihydroisolepiden $C_{28}H_{22}O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Thl. Isolepiden in 5—6 Thln. Eisessig mit Zinkstaub. Das Produkt wird in Wasser gegossen, der Niederschlag mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (ZININ, *J.* 1877, 394). — Kleine, rechtwinkelige Prismen. Schmelzp.: 182°. Löslich in 12,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95%). Sehr wenig löslich in Aether. Wird von Chromsäure und PCl_5 schwerer angegriffen als Isolepiden.

Tetrahydroisolepiden. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine kochende, alkoholische Lösung von Isolepiden (ZININ). — Scheidet sich aus der ätherischen Lösung als weiche, harzige Masse ab, die sich bald zu krystallinischen Klümpchen umbildet. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, etwas weniger in Aether. Wird von Chromsäure, in essigsaurer Lösung, schon in der Kälte, in Dihydroisolepiden übergeführt.

Chlorlepiden $C_{28}H_{19}ClO$. *Bildung.* Bei 24 stündiger Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Dichorlepiden (DORN, *A.* 153, 355). — Grosse Nadeln. Schmelzp.: 143—146°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Dichlorlepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine kochende Lösung von Lepiden in Essigsäure wird nadelförmiges Oxylepiden gebildet (ZININ, *Ж.* 7, 333). Dichlorlepiden entsteht nur beim Erhitzen gleicher Theile Lepiden und PCl_5 (ZININ, *Ж.* 5, 22). — Nadeln. Schmelzp.: 169°. 1 Thl. löst sich in 20 Thln. kochender Essigsäure, in 66 Thln. kochendem Alkohol (von 95%), leicht in Aether.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Lepiden oder Oxylepiden und beim Behandeln von Dichloroxylepiden mit Essigsäure und Zink entsteht nach DORN (*A.* 153, 355) ein Dichlorlepiden, das in Nadeln oder Spiefsen krystallisirt, bei 156° schmilzt und sich ziemlich leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Aether löst. Von Natriumamalgam wird es in Chlorlepiden übergeführt. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem Dichlorlepiden von ZININ.

Isodichlorlepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrodichloroxylepiden, beim Kochen einer Lösung von nadelförmigem Dichloroxylepiden (Schmelzp.: 202°) (ZININ, *Ж.* 7, 331) oder von schwer löslichem Dichloroxylepiden in Essigsäure mit Zink (ZININ, *Ж.* 7, 194). — Nadeln. Schmelzp.: 166°. Löslich in 174 Thln. Alkohol (von 95%) und in 12,5 Thln. kochender Essigsäure. Löslich in Aether. Geht bei der Oxydation in nadelförmiges Dichloroxylepiden über.

Pentachlorlepiden $C_{28}H_{15}Cl_5O$. *Bildung.* Aus Oxylepiden und überschüssigem PCl_5 bei 200° (DORN, *A.* 155, 355). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 186°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht in Benzol.

Hexachlorlepiden $C_{28}H_{14}Cl_6O$. *Bildung.* Aus Dichloroxylepiden und PCl_5 bei 200° (DORN). — Gelb, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmelzp.: 80—99°.

Oktochlorlepidin $C_{28}H_{12}Cl_8O$. *Darstellung.* Aus Dichlorlepiden und PCl_5 bei 200° (DORN). — Orangegelb, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmelzp.: 97°.

Dibromlepiden $C_{28}H_{18}Br_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer Lösung von Lepiden in Essigsäure mit Brom (ZININ, *Z.* 1867, 315). Entsteht, neben Hydrodibromoxylepiden beim Behandeln von nadelförmigem Dibromoxylepiden mit Zink und Essigsäure (ZININ

. 7, 330). — Blättchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 190° (ZININ), 185° (BERLIN, A. 5, 131). Löslich in 410 Thln. Alkohol (von 94 %), in 44 Thln. kochender und in 66 ln. kalter Essigsäure (spec. Gew. = 1,0659), in 50 Thln. Aether.

Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$. Nadelförmiges Oxylepiden. *Bildung.* Bei der Oxydation a Lepiden mit Salpetersäure (ZININ, Z. 1867, 314). Beim Behandeln von Thionessal ERLIN, A. 153, 131) oder von Tolallylsulfür (DORN, A. 153, 352) mit HCl und $KClO_3$. im Digeriren von Benzoïn mit verd. Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, B. 4, 337). — *Darstellung.* Man löst 1 Thln. Lepiden in 10 Thln. kochender Essigsäure und fügt dann Gemisch 1 Thl. Essigsäure und 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) hinzu (ZININ). — lbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Löslich 200 Thln. kochendem Alkohol (von 94 %) und in 22 Thln. kochender Essigsäure. icht löslich in Benzol. Geht beim Erhitzen auf 340° über in oktaëdrisches und in elförmiges Oxylepiden; letzteres entsteht in überwiegender Menge. Wird von CrO_3 und sigsäure zu Dioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$ oxydirt. Beim Behandeln mit Zink und Essigsäure rd es zu Lepiden reducirt. Ebenso wirken Jodwasserstoff (BERLIN) und Zinkstaub, ährend Natriumamalgam ohne Wirkung ist (DORN). In essigsaurer Lösung entsteht er durch Natriumamalgam Hydrooxylepiden $C_{28}H_{22}O_2$ (ZININ). PCl_5 erzeugt Dichlorpiden. Beim Erhitzen von Oxylepiden mit Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ und Wasser auf 150° erden Lepiden und Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT, B. 4, 338).

Tafelförmiges Oxylepiden. *Bildung.* Beim Erhitzen von nadelförmigem Oxylepiden auf 340°. Das Produkt wird zunächst aus Aether und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei krystallisiren erst Tafeln und dann mikroskopische Oktaëder (ZININ, Ж. 5, 16). — Tafeln. Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, löslich in 14,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95 %), in 1 Thl. kochender Essigsäure. Leicht löslich in wässer, alkoholischer Kalilösung (Unterschied von oktaëdrischem Oxylepiden); das Oxylepiden geht hierbei in Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ über. Zink ist ohne Wirkung auf eine essigsaure Lösung von tafelförmigem Oxylepiden. Mit PCl_5 entsteht, bei 200°, Chloroxylepiden.

Oktaëdrisches Oxylepiden. *Bildung.* Beim Erhitzen von nadelförmigen Oxylepiden auf 340° entstehen nur 2 % oktaëdrisches Oxylepiden. In grösserer Menge erhält man es beim Kochen von nadelförmigen Oxylepiden mit alkoholischem Kali. Es ist die beständigste Form des Oxylepidens (ZININ, Ж. 5, 16). — *Darstellung.* Man kocht (12—15 Stunden lang) 20 Thle. nadelförmiges Oxylepiden mit 300 Thln. Alkohol (von 95 %) und 15 Thln. Aetznatron am Kühler, wäscht das Produkt mit Alkohol, Wasser und Aether und krystallisirt es aus Essigsäure um (ZININ, Ж. 7, 186; J. 1875, 409). — Gelbliche, mikroskopische Oktaëder. Schmelzp.: 232°. Löslich in 76 Thln. kochender Essigsäure. Fast unlöslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen bis zum beginnenden Sieden völlig in tafelförmiges Oxylepiden über. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink wird es zu Hydrooxylepiden und Lepiden reducirt. Von einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure wird es zu Isodioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$ oxydirt. Alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung.

Alle drei isomeren Oxylepidene liefern bei der trockenen Destillation dasselbe Isolepiden und daneben Isooxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ (S. 1687).

Oxyisolepiden. *Bildung.* Bei der Oxydation von (3 Thln.) Isolepiden, gelöst in (40 Thln.) Essigsäure, mit einer Lösung von (3 Thln.) CrO_3 in (30 Thln.) Essigsäure (ZININ, J. 1877, 395). — Kurze, feine Nadeln. Schmelzp.: 161°. Löslich in 40 Thln. kochendem und in 600 Thln. kaltem Alkohol, in 4 Thln. kochender Essigsäure. Wird beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Verwandelt sich mit Zink und Essigsäure in Dihydroisolepiden. Bei der Oxydation mit Chromsäure, in essigsaurer Lösung, entsteht wesentlich Benzophenon, neben Benzoësäure und Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.

Isomere Oxyisolepidene. Beim Kochen von Oxyisolepiden mit einer zur Lösung unzureichender Menge von Alkohol oder alkoholischem Kali entsteht „keilförmiges Oxyisolepiden," das bei 162° schmilzt. Erhitzt man dasselbe über seinen Schmelzpunkt, oder destillirt man gewöhnliches Oxyisolepiden, so entsteht ein drittes Oxyisolepiden, das aus Eisessig in rhombischen Tafeln krystallisirt. Es schmilzt bei 152,5°, löst sich in 13,5 Thln. kochender Essigsäure und in 80 Thln. kochendem Alkohol.

Chloroxylepiden $C_{28}H_{19}ClO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von tafelförmigem Oxylepiden mit (1 Thl.) PCl_5 und ($\frac{1}{2}$ Thl.) PCl_3 auf 180—200° (ZININ, Ж. 5, 21). — Krystalle. Schmelzp.: 185°. 1 Thl. löst sich in 22,8 Thln. kochender Essigsäure.

Dichloroxylepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Lepiden mit 4 Thln. PCl_5 auf 100—120° und Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser (ZININ, Ж. 5, 23). Bei der Oxydation von nadelförmigem Dichlorlepiden (Schmelzp.: 169°) (ZININ, J. 1876, 426; Ж. 7, 332). — Nadeln. Schmelzp.: 202°. 1 Thl. löst sich in 146 Thln. kalter und in 13,7 Thln. kochender Essigsäure, in 90 Thln. kochendem Aether.

ıen. Schmelzp.: 164°. Löslich in 10 Thln. kochendem Alkohol, in 4 Thln. kochensigsäure. Löst sich in Aether schwerer als in Alkohol. Verändert sich nicht beim ı mit alkoholischem Kali (Unterschied von der isomeren Verbindung).

ɛylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von tafelförmigem Oxyı in heifser, alkoholischer Kalilauge (ZININ, Ж. 5, 18). — Die Säure fällt aus der lischen Lösung harzartig aus. Sie löst sich leicht in Aether, viel weniger in ›l (in 3,5 Thln. kochendem Alkohol von 95%) und krystallisirt daraus in Blättchen. ich in Wasser. Schmilzt bei 196°, dabei in harziges Oxylepiden übergehend; aus sung dieses Harzes in Alkohol oder Aether krystallisirt nur tafelförmiges Oxyı.

ooxylepidensäure. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Oxylepiden. ieht das Destillationsprodukt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und den Rückstand mit alkoholischem Kali. Aus der alkalischen Lösung wird die durch Essigsäure gefällt (ZININ, *J.* 1877, 397). — Krystalle. Schmelzp.: 166°. ı in 2 Thln. kochender Essigsäure.

:chloroxylepidensäure $C_{28}H_{20}Cl_2O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von harzigem, löslichem Dichloroxylepiden in kochendem, alkoholischem Kali (ZININ, Ж. 7, '. 1875, 411). — Rhombische Blättchen (aus Essigsäure). 1 Thl. löst sich in 16 ɛochender Essigsäure. Schmelzp.: 182°. Verliert bei 200° 1 Mol. H_2O und geht n harziges Dichloroxylepiden über.

.bromoxylepidensäure $C_{28}H_{20}Br_2O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von harzartigem ıoxylepiden in alkoholischem Kali (ZININ, Ж. 7, 330; *J.* 1876, 425). — Hexagonale ıen (aus Essigsäure).

ıionessal (Thiolepiden) $C_{28}H_{20}S$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation hiobenzaldehyd (LAURENT, *A.* 52, 354), von Benzylsulfid und Benzyldisulfid ɛER, *A.* 136, 94), von Benzylidensulfid (aus $C_6H_5.CHCl_2$ und Schwefelkalium) :HER, *A.* 140, 239). — *Darstellung.* Man destillirt Benzylsulfid und fängt das bei 60° Siedende getrennt auf. Es wird rektificirt und das bei 440—460° Uebergehende zweimal ›olutem Alkohol umkrystallisirt (FORST, *A.* 178, 376). — Nadeln. Schmelzp.: 184°). Sublimirt unverändert. Ziemlich leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenıd Benzol, schwerer in Ligroïn, sehr schwer in Weingeist. Wird von kochender ischer Kalilauge nicht verändert. Chromsäuremischung oxydirt zu Benzoësäure. ›ehandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Oxylepiden (FLEISCHER; DORN, . 352). PCl_5 erzeugt Dichlorthionessal. Rauchende Salpetersäure wirkt zunächst ıirend, dann oxydirend: man erhält einen Nitrokörper $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$ und schliefs-Nitrobenzoësäure (FLEISCHER). Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfon-$C_7H_6SO_4$ (FLEISCHER).

:chlorthionessal $C_{28}H_{18}Cl_2S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thionessal mit 2 PCl_5 (DORN, *A.* 153, 350). Daneben entsteht $C_{28}H_{19}Cl$. Man krystallisirt das Proiederholt aus einer Mischung von Benzol und Alkohol um. — Körnig-krystalli-Masse. Schmelzp.: 219°. So gut wie unlöslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Verwandelt sich beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$ in Dichloriden.

›trachlorthionessal $C_{28}H_{16}Cl_4S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thionessal mit ıüssigem PCl_5, im Rohr, auf 150—165° (DORN). — Krystallinisch.

:ibromthionessal $C_{28}H_{17}Br_3S$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Thionessal mit asser (FLEISCHER, *A.* 144, 194). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 265—270°. ,on kochender, alkoholischer Kalilösung nicht angegriffen.

›trabromthionessal $C_{28}H_{16}Br_4S$. *Bildung.* Aus Tribromthionessal und Brom CHER). — Völlig unlöslich in Alkohol, Aether und Petroleum.

›tranitrothionessal $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thionessal in nder Salpetersäure (LAURENT; FLEISCHER, *A.* 144, 197). — Amorphes Pulver. zt über 250°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in viel siedendem um.

itroverbindung $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von Thiomit rauchender Salpetersäure (FLEISCHER). Es entstehen mehrere, anscheinend ;, Verbindungen, die unlöslich in Soda sind und sich in Alkohol oder Aether in ›denem Maſse lösen.

'omnitroderivate. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Tribromthionessal mit ıder Salpetersäure entstehen zwei Bromnitroderivate. Wasser fällt aus der Lösung wefelgelbes Pulver $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_6$, das sich schwer in heifsem Alkohol löst ıraus kaum krystallinisch wieder ausscheidet. In der salpetersauren Flüssigeibt eine Säure $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_4$ gelöst, die in Wasser, Alkohol und Aether

leicht löslich ist und bei 180° schmilzt. Ihr **Baryumsalz** $C_{28}H_{13}Br_3(NO_2)_4O_4.Ba_2 + 8H_2O$ bildet kleine gelbliche Warzen (FLEISCHER).

Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thionessal in rauchender Schwefelsäure (FLEISCHER, *A.* 144, 202). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfliefslich in absolutem Alkohol. — $Ba.C_7H_5SO_4$. Krusten, leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 140°). Nadeln oder Blättchen, äußerst löslich in Wasser.

Tolallylsulfür (Dithiooxylepiden) $C_{28}H_{20}S_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Stilben und Thionessal, bei der trockenen Destillation von Benzylsulfid, Benzyldisulfid (MÄRCKER, *A.* 136, 94) oder von Benzylidensulfid (FLEISCHER, *A.* 140, 239). — *Darstellung.* Man destillirt Benzylsulfid, fängt das bei 330—360° Siedende getrennt auf und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol (FORST, *A.* 178, 374) oder aus Essigäther (DORN, *A.* 153, 352) um. — Blättchen. Schmelzp.: 172—173°; Siedep.: 350—360° (i. D.) (FORST). In heifsem Alkohol schwerer löslich als Stilben, etwas leichter löslich in Ligroin, noch leichter in $CHCl_3$ und Aether. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure (FORST; vgl. BARBIER, *B.* 7, 1036). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Benzoësäure. Von Salzsäure und Kaliumchlorat wird Tolallylsulfür in Oxylepiden übergeführt (DORN).

Sulfid $C_{14}H_8S_2$ oder $C_{28}H_{14}S_4$ (?). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Chlorbenzylsulfid $(C_6H_4Cl.CH_2)_2S$ (PAULY, *A.* 167, 187). $2C_{14}H_{12}Cl_2S = C_{14}H_8S_2 + 2C_6H_4Cl.CH_3 + 2HCl$. — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Eisessig; sehr leicht in Aether, Benzol und CS_2.

Pikrat $C_{14}H_8S_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 145°.

Trichlorsulfid $C_{14}H_5Cl_3S_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des Sulfids mit HCl und $KClO_3$ (PAULY). — Rothe Flocken aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Dibromsulfid $C_{14}H_6Br_2S_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Sulfids mit Brom und Wasser auf 180° (P.). — Krystallinische Krusten, schmilzt nicht bei 250°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, Aether und Benzol, leicht in siedendem Benzol.

Dinitrosulfid $C_{14}H_6(NO_2)_2S$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen des Sulfids mit conc. Salpetersäure (P.). — Gelbes Pulver, kaum löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Monosulfid $C_{14}H_8S$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit metallischem Natrium (P.). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Weingeist.

Hydrosulfid $C_{14}H_{10}S$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Benzollösung des Disulfids, unter Zusatz von Salzsäure (P.). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ist Tolallylsulfür (?).

Trioxyphenylbenzylketon $C_{14}H_{12}O_4$. **p-Dimethyläther** (Anisoïn) $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anisaldehyd mit alkoholischem Cyankalium (ROSSEL, *A.* 151, 33). — *Darstellung.* Man kocht 2 Stunden lang 10 g Anisaldehyd mit 8 g Wasser, 12 g Alkohol und 2 g KCN, fügt dann 2 g KCN hinzu und kocht noch $1^1/_2$—2 Stunden lang. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol (von 50%) umkrystallisirt (BOESLER, *B.* 14, 327). — Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl zur blassgrünen Flüssigkeit, die beim Erwärmen gelb und dann purpurn wird (charakteristisch). Liefert bei der Oxydation mit FEHLING'scher Lösung Anisil und mit Salpetersäure Anissäure.

3. Ketone $C_{15}H_{14}O$.

1. **Dibenzylketon** $CO.(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von α-toluylsaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 560). — Schmelzp.: 30°; Siedep.: 320—3[illegible] Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Benzoësäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° entsteht Dibenzylmethan $CH_2(CH_2.C_6H_5)_2$ (GRAEBE, *B.* 7, 1627).

2. **Benzyl-p-Tolylketon** (p-Methyldesoxybenzoïn) $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemisches von α-Toluylsäurechlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid (MANN, *B.* 14, 1646). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 107,5°; siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure p-Toluylsäure und Terephtalsäure. Wird von Natrium und Alkohol zu Benzyltolylcarbinol $C_{15}H_{15}.OH$ reducirt, gleichzeitig wird eine Säure $C_{15}H_{20}O_2$ gebildet. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht (bei 160°) Benzyl-p-Tolylmethan $C_{15}H_{16}$.

Di-p-Tolylketon $CO.(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von p-toluylsaurem Calcium (FUCHS, *B.* 6, 1255). — Wird von 10 procentiger Chromsäurelösung nicht angegriffen. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht die Säure $C_{15}H_{12}O_3$ = $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. — Offenbar identisch mit Dimethylbenzophenon.

Dimethylbenzophenon $CO(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Ditolylphenylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch (WEILER, *B.* 7, 1183); ebenso aus Dimethylphenyläthan $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ (O. FISCHER, *B.* 7, 1195) und aus Ditolyläthylen $CH_2:C(C_6H_4.CH_3)_2$ (HEPP, *B.* 7, 1414). Aus Toluol, Chlorkohlenoxyd und Chloraluminium (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2174). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°; Siedep.: 333—333,5° bei 725 mm (A., C.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Holzgeist, absolutem Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Aceton, conc. Schwefelsäure. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam (und Wasser) in den Alkohol $C_{15}H_{16}O$ über. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch zwei Säuren: $C_{15}H_{12}O_3$ und $C_{15}H_{10}O_5$. Liefert beim Kochen mit festem Aetzkali p-Toluylsäure. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Dimethylphenylmethan $C_{15}H_{16}$ über (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2303.

3. **Keton** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. Derivate $C_{15}H_{13}ClO$ und $C_{15}H_{12}Br_2O$ — s. Ketone $C_{15}H_{12}O$ S. 1692.

Ketone $C_{16}H_{16}O$.

1. **Methyldiphenylaceton** $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>C.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mit Zink und Salzsäure, neben isomeren Ketonen (?) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 1989). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 41—41,5°. Siedep.: 310—311° (i. D.). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether und in heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in Essigsäure und den Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_2.C(CH_3)(C_2H_5)$. Bei der Oxydation entstehen Methyldiphenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$, Benzophenon und etwas Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Methyläthyldiphenylmethan $C_{16}H_{18}$ gebildet.

2. **Dimethyldiphenylketon** $C_6H_5.CO.C\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_6H_5\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130—150° (GRAEBE, *B.* 7, 1625). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°; Siedep.: 340—345° (i. D.). Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und heißem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol. Geht beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff und Phosphor in den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ über. Wird von Säurechloriden nicht angegriffen; verbindet sich nicht mit Brom. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 2 Mol. Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 400° entstehen Benzoësäure und ein Oel ($C_6H_5.C_3H_7$?) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 642).

3. **Keton** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.C_2H_5$ oder $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Benzoylbenzoësäure u. a. Körpern, bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{18} = C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.C_2H_5$ (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 811). — Rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 120°.

Ketone $C_{17}H_{18}O$.

1. **Dixylylketon** $[(CH_3)_2.C_6H_3]_2.CO$. *Bildung.* Aus Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$, $COCl_2$ und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 11, 399). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —60°. Siedep.: 340°. Zerfällt bei längerem Kochen in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$. Bei mehrstündigem Kochen mit Kali entsteht eine Säure $C_9H_{10}O_2$.

2. **Phenylcymylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cymol mit Benzoësäure und P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 546); beim Kochen von Cymol mit Benzoylchlorid und etwas Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1244). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 340°.

3. **Durylbenzoyl** $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln von Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ mit überschüssigem Benzoylchlorid und Chloraluminium bei 120° (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *J.* 1879, 372). — Schmelzp.: 119°; Siedep.: 343—343,5°. Zersetzt sich beim Schmelzen mit Kali in Durol und Benzoësäure. Wird von HJ zu Durylbenzyl $C_{17}H_{20}$ redulirt. Giebt beim Behandeln mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, eine zweibasische Säure $C_{11}H_{12}O_4$, eine zähflüssige Säure $C_{11}H_8O_{10}$ (?) und eine in Wasser fast unlösliche, destillirbare, bei 180° schmelzende Säure, die aus Alkohol in Nadeln krys-

tallisirt. Mit verd. Salpetersäure entstehen Benzoylcumidinsäure $C_{17}H_{14}O_5$ und in Wasser lösliche Säuren, die bei 174° und 280° schmelzen (FR. MEYER, Ado 1879, 562).

Pentabromdurylbenzoyl $C_{17}H_{13}Br_5O$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrom beim Zusammenbringen von Durylbenzoyl mit Brom (FR., C., A.). — Nadeln. Schm 224—225°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

6. Keton $C_{20}H_{24}O$.

Desoxycuminoïn $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln Cuminol mit alkoholischer Salzsäure und Zinn (BOESLER, *B.* 14, 325). — Feine Blät (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58°. Sehr schwer löslich in Wasser, leic Alkohol, Aether und Benzol.

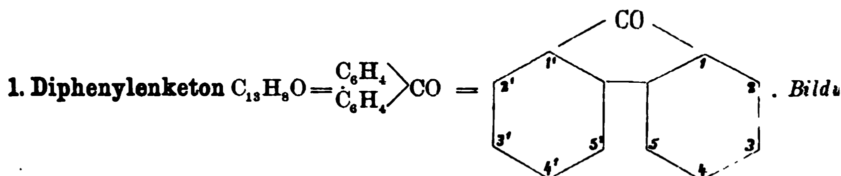
Cuminoïn $C_{20}H_{24}O_2 = C_3H_7.C_6H_4CH(OH).CO.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Bei l digem Kochen von 10 g Cuminol mit 10 g H_2O, 2 g reinem Cyankalium und 20 g A (BOESLER, *B.* 14, 324). Die Mutterlauge vom abgeschiedenen Cuminoïn giebt Kochen mit 3 g KCN noch Cuminoïn. — Nadeln. Schmelzp.: 98° (B.); 101° (WID *B.* 14, 609). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sch Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Natronlauge blauviolett gefärbt. R schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung. Wird von trocknem Chlor zu (oxydirt. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam e Hydrocuminoïn und bei 186—194° schmelzende Krystalle (eines Pinakons ?).

Nach RAAB (*B.* 10, 55) entstehen bei der Oxydation von Hydrocuminoïn l schmelzende Krystalle eines Cuminoïns $C_{20}H_{24}O_2$ (?).

Acetat $C_{22}H_{26}O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)O_2$. Glänzende, schiefe, vierseitige Prism Tafeln (aus verdünnter, alkolischer Lösung). Schmelzp.: 75°. Aeufserst leicht l Alkohol (WIDMANN).

CXCVIII. Ketone $C_nH_{2n-18}O$.

1. Diphenylenketon $C_{13}H_8O = \begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!CO$ =



. *Bildu* der Destillation von Diphensäure mit Kalk. $CO_2H.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H = (C_6H$ $CO_2 + H_2O$ (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 373). Bei der Oxydation von Fluor $(C_6H_4)_2.CH.OH$ (BARBIER). Bei der Oxydation von Phenanthrenchinon durch a Chamäleonlösung (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 212). — *Darstellung.* Man erhitzt leicht knieförmig gebogenen Röhre 1 Thl. Diphensäure mit 2 Thln. CaO, bei sehr gesteigerter Temperatur. Das Produkt wird aus Alkohol (von etwa 45 %) umk (SCHMITZ, *A.* 193, 117). — Grofse, gelbe Tafeln des rhombischen Systems (aus Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 83,5—84°. Siedet unzersetzt oberh Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leic in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und H_2O v Alkalische Chamäleonlösung oxydirt sehr langsam zu Phtalsäure (ANSCHÜTZ, 11, 213). Geht beim Schmelzen mit Kali in Phenylbenzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO$ Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenylenmethan $C_{13}H_{10}$.

Nitrodiphenylenketon $C_{13}H_7NO_3 = \begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_3(NO_2)\end{matrix}\!>\!CO(NO_2 = 3)$. *Darstellu* Eintragen von Diphenylenketon in abgekühlte rauchende Salpetersäure (SCHULTZ, *A.* 2 — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Sublimi Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitrodiphenylenketon $C_{13}H_6N_2O_5 = (C_6H_3.NO_2)_2.CO(NO_2:NO_2 = 3:3^1)$. B Durch Erwärmen von Diphenylenketon mit rauchender Salpetersäure. Bei der O von Dinitrofluoren $(C_6H_3NO_2)_2.CH_2$; beim Behandeln von Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2$. mit conc. Salpetersäure; bei der Oxydation von Dinitrodiphenylenglykolsäure (C C(OH).CO$_2$H mit Chromsäuregemisch (SCHULTZ). — Lange, feine, hellgelbe Na

ig): Schmelzp.: 290°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Xylol. t bei der Reduktion (mit Sn und HCl) eine krystallisirte Base.

isulfonsäure $C_{13}H_8S_2O_7 = (C_6H_3.SO_3H)_2.CO$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von ylenketon mit Vitriolöl auf 250—260° (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 345). — Liefert Schmelzen mit Kali Dioxyphenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_4$. — $Ca.C_{13}H_6S_2O_7$. Wird aus ässrigen Lösung, durch Alkohol, als ein gelbes, amorphes Pulver gefällt.

Hexaoxydiphenylenketon $C_{13}H_8O_7 = [(OH)_3.C_6H]_2CO$. *Bildung.* Beim Kochen uten lang) von Ellagsäure mit sehr conc. Kalilauge. $C_{14}H_6O_8 + H_2O = C_{13}H_8O_7 +$ BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1247). Man säuert das Produkt mit HCl an und elt mit Aether aus. — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Schwärzt sich bei 250° zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem er, schwer in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, sehr leicht in Alkohol. In ganz verdünnten gen entsteht durch Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung und in conc. Lösungen auschwarzer Niederschlag. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Färbung. Eine wässrige g färbt sich auf Zusatz von sehr wenig Aetzkali gelbbraun; beim Schütteln geht ärbung in Carmin über. In alkoholischer Lösung entsteht durch Kali ein grüner erschlag, der sich auf Zusatz von Wasser mit rother Farbe löst. Liefert beim en mit Zinkstaub Fluoren.

Carbodiphenylen $C_{13}H_8O = CO(C_6H_4)_2$ (?) — s. Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{11}$ S. 1626.

eton $C_{14}H_{10}O$.

Oxanthranol (Anthrahydrochinon) $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CH.(OH)}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von Anthrachinon und Zinkstaub mit ronlauge (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 126). Die Lösung wird bei möglichstem abschluss durch eine Säure gefällt. — Sehr unbeständig. Oxydirt sich, in alkalischer ng, an der Luft rasch zu Anthrachinon. — Die Alkylderivate entstehen durch Beeln von Oxanthranol mit Natron und Alkylbromiden, oder auch durch Oxydation Alkylanthracenhydrüre $R.C_{14}H_{11}$ mit CrO_3 und Essigsäure, in der Kälte (LIEBERMANN, 12, 83).

Derivate: LIEBERMANN, *A.* 212, 65.

Methyloxanthanol $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle{C(CH_3).OH \atop CO}\rangle C_6H_4$ (?). *Darstellung.* Wie der Isoäther (LIEBERMANN.) — Krystalle. Schmelzp.: 187°. Die Lösungen fluoresciren blau. rt beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Anthracendihydrür. Wird PCl_5 nicht angegriffen und auch nicht durch Zinkstaub und Alkali.

Aethyloxanthranol $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\langle{C(C_2H_5).OH \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Durch rmen von Oxanthranol mit Natron und Aethyljodid. — Rhombische Nadeln oder Säulen Ligroïn). Schmelzp.: 107°. Destillirt zum Theil unzersetzt. Sehr leicht löslich lkohol. Unlöslich in Alkalien; geht aber beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak ethylhydroanthranol $C_{16}H_{16}O$ über. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Aethylanthracenhydrür $C_{16}H_{16}$. Die Darstellung eines Acetylderivates gelingt nicht. etersäure wirkt nitrirend; mit Eisessig und Brom entsteht ein krystallisirter Körper $_{12}Br_2O$, der bei 123° schmilzt und beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure Anthran liefert.

Anhydrid $C_{16}H_{12}O$. *Bildung.* Wurde einmal erhalten bei der Destillation von m Oxanthranol, das nicht zum Erstarren zu bringen war (L.). — Lange Nadeln Essigsäure).

Chlorid $C_{16}H_{13}ClO = C_6H_4\langle{C(C_2H_5)Cl \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Aus dem Aethylderivat PCl_5 (LIEBERMANN). — Rhombische, wasserklare Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HCl und Aethyloxanthranol.

Isobutyloxanthranol $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_9(C_4H_9)O_2$. *Darstellung.* Wie die Isoamylndung (LIEBERMANN). — Derbe Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). elzp.: 130°.

Chlorid $C_{18}H_{17}OCl$. Krystalltafeln. Schmelzp.: 78°. Zerfällt beim Kochen mit er in HCl und Isobutyloxanthranol.

Isoamyloxanthranol $C_{19}H_{20}O_2 = C_{14}H_9(C_5H_{11})O_2$. *Darstellung.* 120 g mit Alkohol 25%) schwach durchfeuchtetes Anthrachinon werden 12 Stunden lang mit 180 g KOH, 5 l Wasser, Zinkstaub und 100 g Isoamylbromid gekocht. Dann destillirt man das Isoamylbromid ab, rbt den Rückstand durch Schütteln mit Luft, filtrirt und zieht den Niederschlag mit möglichst lauem Alkohol aus. Ungelöst bleibt Anthrachinon. Die alkoholische Lösung fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in Benzol und giebt Ligroïn hinzu (LIEBERMANN).

Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. Das gefällte Phenoxylxanthranol wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Spitze, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv purpurrother Farbe. Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure zu Phenylanthranol reducirt.

Acetat $C_{22}H_{16}O_3 = C_{20}H_{13}(C_2H_3O)O_2$. Krystalle. Schmelzp.: 194—196° (BAEYER).

Benzolderivat $C_{26}H_{18}O$. *Bildung.* Beim Versetzen der Lösung von Phenyloxanthranol in Vitriolöl mit Benzol und Fällen mit Wasser (BAEYER). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol).

Tetramethyldiamidophenyloxanthranol — s. Säuren $C_{20}H_{16}O_3$ S. 1511.

Oxyphenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_3 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}OH\\C_6H_4.OH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Oxyphenylanthranol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\C.C_6H_4(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (PECHMANN, *B.* 13, 1617). — Gelbliche Krystalle. Erweicht bei 175° und schmilzt unter Bräunung bei 194°. Die Lösung in Alkalien ist gelb, jene in Vitriolöl intensiv rothviolett. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon.

Acetat $C_{22}H_{16}O_4 = CO(C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_4.C_2H_3O_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 207° (PECHMANN).

Phenolphtalideïn (Dioxyphenyloxanthranol) $C_{20}H_{14}O_4 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3(OH)\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Phenolphtalidin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_4.OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3(OH)$ wird durch Oxydation, in saurer oder alkalischer Lösung, in Phenolphtalideïn übergeführt. $C_{20}H_{14}O_3 + O = C_{20}H_{14}O_4$ (BAEYER, *A.* 202, 100). — *Darstellung.* Das aus 20 Thln. Phenolphtaleïn bereitete Phenolphtalidin löst man in verd. Natronlauge, setzt K_2MnO_4 hinzu (gebildet durch Zusatz von Alkohol zu einer alkalischen Lösung von 24 Thln. $KMnO_4$), zerstört nach ½ stündigem Stehen das überschüssige Kaliummanganat durch Alkohol und fällt die filtrirte Lösung mit verd. H_2SO_4. Der Niederschlag wird erst aus Essigsäure und dann aus (5 Thln.) Alkohol umkrystallisirt (unter Zusatz von Thierkohle). — Farblose Blättchen (aus Alkohol); kleine, monokline Tafeln (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig und Aether, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien mit schwach gelblicher, in Vitriolöl mit intensiv violetter Farbe. Die Lösung in Vitriolöl zeigt drei charakteristische Absorptionsstreifen (empfindliche Reaktion auf Phenolphtalideïn). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Oxyanthrachinon und Phtalsäure. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird durch Zinkstaub und Natronlauge sehr leicht zu Phenolphtalidin reducirt. Beim Schmelzen mit Kali wird Dioxybenzophenon gebildet. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$.

Verbindung mit Phenol. *Darstellung.* Man bringt Phenol in die Lösung von Phenolphtalideïn in Vitriolöl und fällt mit Wasser (BAEYER). — Ziegelrothes, amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol mit rothgelber Farbe; unlöslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe. Erhitzt man 1 Thl. der Verbindung mit 10 Thln. wässrigem Ammoniak und 10 Thln. Alkohol 6 Stunden lang auf 150—160° und verdampft die Lösung, so krystallisiren hellgelbe Nadeln der

Verbindung $C_{20}H_{15}NO_3$. Dieselbe schmilzt bei 260°; ist in Alkohol und Aceton leicht löslich, sehr schwer in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Löst sich in Alkalien farblos, in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Phenolphtalideïnchlorid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3Cl\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenolphtalideïn mit (5 Thln.) PCl_5 auf 120—125° (BAEYER). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und in warmem Alkohol. Wird durch Kochen mit Kali nicht verändert. Essigsäureanhydrid wirkt bei 180—200° nicht ein. Löst sich unzersetzt in warmem Vitriolöl.

Phenolphtalideïndiacetat $C_{24}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch einstündiges Kochen von (1 Thl.) Phenolphtalideïn mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 109°. Sehr leicht löslich in Aceton, Aether, $CHCl_3$, Benzol; ziemlich löslich in Alkohol, CS_2 und Eisessig.

Tetrabromphenolphtalideïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) Phenolphtalideïn in (5 Thln.) kochendem Alkohol mit (2 Thln.) Brom; durch Stehenlassen einer Lösung von (2 Thln.) Tetrabromphenolphtalidin in verd. Natronlauge mit einer Lösung von K_2MnO_4 (dargestellt aus 3,5 Thln. $KMnO_4$) (BAEYER). — Kleine Krystalle. Schmilzt oberhalb 280°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. Wird durch Reduktionsmittel (auch durch alkoholisches Kali) leicht zu Tetrabromphenolphtalideïn reducirt.

... Erhitzen mit Vitriolöl wird Dibromoxyanthrachinon gebildet. Wässriges Ammoniak ... erst über 200° ein und scheidet dann Bromphenol ab. Auf Zusatz von Phenol ... Schwefelsäurelösung des Tetrabromphenolphtalideïns entsteht eine Phenolverbindung ... Letzteren.

Diacetat $C_{24}H_{14}Br_4O_6 = C_{20}H_8Br_4(C_2H_3O)_2O_4$. Farblose Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: ...—183°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig, Aceton und Aether, ...t in $CHCl_3$ und Benzol (B.).

CCIII. Ketone $C_nH_{2n-28}O$.

...**naphtylketone** $C_{21}H_{14}O = (C_{10}H_7)_2.CO$. 1. $\alpha\beta$-Dinaphtylketon. *Bildung.* Beim ...hitzen von α-Naphtoësäure mit Naphtalin und P_2O_5 auf 200—220° (KOLLARITS, ...RZ, *B.* 6, 544); beim Behandeln eines Gemenges von α-Naphtoylchlorid $C_{10}H_7.COCl$ und ...phtalin mit Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1241); beim Erhitzen von β-Naphtoylchlorid ... Quecksilbernaphtyl auf 170—180° (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1248). — Spießige ...deln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in 77 Thln. ab...luten Alkohols bei 14°; leichter löslich in kochendem Aether, leicht in Benzol. Zer...llt beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350° in Naphtalin, α- und β-Naphtoësäure.

2. $\beta\beta$-Dinaphtylketon. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Formen beim Erhitzen ...n β-Naphtoësäure mit Naphtalin und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 545), ...er durch Erhitzen von Naphtalin mit β-Naphtoylchlorid und Zink (GRUCAREVIC, MERZ, ... 6, 1242). Man trennt beide Formen durch Krystallisation aus Aether + $CHCl_3$; zuerst ...ystallisiren Nadeln (Schmelzp.: 125,5°).

a. Nadeln. Schmelzp.: 125,5°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in 267 Thln. absoluten ...kohols bei 19°. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Naphtalin und β-Naphtoë...ure (G., M., *B.* 6, 1249).

b. Blätter. Wird in den angeführten Reaktionen nur in kleiner Menge gebildet. ...tsteht in größerer Menge bei der Destillation von β-Calciumnaphtoat $(C_{10}H_7.CO_2)_2Ca$ (LAUSAMANN, *B.* 9, 1515). — Seideglänzende Blättchen. Löslich in 1250 Thln. absoluten ...kohols bei 19°. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in Aether. Zerfällt beim Er...itzen mit Natronkalk in Naphtalin und β-Naphtoësäure.

Ein bei 140° schmelzendes Dinaphtylketon entsteht bei der Destillation einer ...schung von β-Kaliumsulfonaphtalat $C_{10}H_7.SO_3K$ und Monokaliumoxalat (GIUSEPPE, ... 6, 546).

CCIV. Ketone $C_nH_{2n-32}O$.

1. **Diphenylphenylketon** (Diphenylbenzophenon) $C_{25}H_{18}O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenylphenylmethan $(C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$ mit Chromsäuregemisch (WEILER, *B.* 7, 1189). — Körnige Aggregate. Schmelzp.: 226°. Unlöslich in Wasser, ...icht löslich in Benzol, schwerer in Aceton und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und ...ether.

2. **Benzpinakoline** $C_{26}H_{20}O$. 1. α-**Benzpinakolin** $\begin{matrix}(C_6H_5)_2.C\\(C_6H_5)_2.C\end{matrix}\!\!>\!O$ (?). *Bildung.* Ent...steht, neben β-Benzpinakolin, beim Behandeln von Benzpinakon $(C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ ...it Zink und Salzsäure (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 68); neben Benzpinakon, beim Be...handeln einer alkoholischen Lösung von Benzophenon mit Zink und verd. Schwefelsäure (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 1396). Bei der Oxydation von Tetraphenyläthylen $(C_6H_5)_4C_2$ ...it Chromsäuregemisch (BEHR, *B.* 5, 277). — *Darstellung.* Aus Benzophenon. Man er...hitzt das rohe Pinakolin auf 190—200°, entfernt durch Ligroïn die Spaltungsprodukte des Pinakons (Benzophenon und Benzhydrol) und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Nadeln, Schmelzp.: 204—205° (Z., TH.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in Aether. Wird von CrO_3 und Essigsäure ... Benzophenon oxydirt. Bleibt beim Erhitzen auf 350° unverändert. Geht beim Be...handeln mit Acetylchlorid sehr leicht in β-Benzpinakolin über, ebenso beim Erhitzen mit ...rd. Salzsäure auf 150°. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350—380° entstehen Benzoë...säure und ein Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ (oder Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$?).

2. β-**Benzpinakolin** $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Benz-

pinakon mit Benzoylchlorid (LINNEMANN, *A.* 133, 28) oder mit Acetylchlorid (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1475). Beim Erhitzen von Benzpinakon mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf 200° (THÖRNER, ZINCKE). Entsteht, neben α-Benzpinakolin, beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzophenon mit Zink und Salzsäure (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 65). α-Benzpinakolin geht beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid leicht in β-Benzpinakolin über (THÖRNER, ZINCKE). — *Darstellung.* Man setzt zur Lösung von 1 Thl. Benzpinakon in 14 Thln. kochendem Eisessig tropfenweise $^1/_4$ Volumen rauchender Salzsäure hinzu, fällt dann mit dem gleichen oder $1^1/_2$fachen Volumen Wasser und filtrirt nach einstündigem Stehen (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 429). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178—179° (TH., Z.), 181° (ZAGUMENNY). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in Aether, fast gar nicht in Ligroïn. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Triphenylcarbinol und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° werden Benzoësäure und Triphenylmethan gebildet. $C_{26}H_{20}O + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{19}H_{16}$. Die Zersetzung erfolgt quantitativ beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (ZAGUMENNY). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$.

Benzpinakonäther $C_{26}H_{20}O = \frac{(C_6H_5)_2.C}{(C_6H_5)_2.C} > O$ — siehe Benzhydrol S. 1379.

3. Phenyltolylpinakoline $C_{28}H_{24}O$. 1. **α-Verbindung** $\frac{CH_3.C_6H_4}{C_6H_5} > C.C < \frac{C_6H_4.CH_3}{C_6H_5}$ (mit O zwischen den C) (?).

Bildung. Entsteht, neben dem isomeren β-Pinakolin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Phenyltolylketon mit Zink und Salzsäure (THÖRNER, *A.* 189, 104). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylketon und Phenyltolylcarbinol mit $ZnCl_2$ oder HCl (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 71). $C_{14}H_{12}O + C_{14}H_{14}O = C_{28}H_{24}O + H_2O$. Beim Stehenlassen einer alkoholischen, mit etwas HCl versetzten Lösung von Phenyltolylpinakon (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1477). — *Darstellung.* In ein Gemisch von Zink und conc. Salzsäure giefst man die Lösung von je 10 g Phenyltolylketon in 500 ccm Alkohol (von 75%), erhitzt rasch zum Kochen, hält $2^1/_2$—3 Stunden im Kochen und filtrirt das α-Pinakolin ab. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das ursprüngliche Filtrat giebt, bei weiterem Kochen mit Zn und HCl, noch etwas β-Pinakolin (THÖRNER). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Toluol, kochendem Eisessig, ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Aether. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Geht beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 100°, mit conc. HCl auf 150° und mit Eisessig auf 170° in β-Pinakolin über. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure nur p-Phenyltolylketon. Mit HJ und Phosphor entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{26}$. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk einen bei 186—187° schmelzenden Körper.

2. **β-Verbindung** $(CH_3.C_6H_4)_2.C(C_6H_5)CO.C_6H_5$. *Bildung.* Siehe α-Phenyltolylpinakolin; dieser Körper geht sehr leicht (durch Acetylchlorid, HCl...) in die β-Modifikation über. Phenyltolylpinakon $C_{28}H_{26}O_2$ wird von Acetylchlorid und Benzoylchlorid sehr leicht in β-Pinakolin übergeführt (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1477). — *Darstellung.* Je 10 g p-Phenyltolylketon werden mit einer zur völligen Lösung nicht genügenden Menge kochenden Alkohols (von 90%) versetzt, Zink und conc. Salzsäure hinzugegeben und 4—5 Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene β-Pinakolin wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (THÖRNER, *A.* 189, 110). — Kleine, quadratische Tafeln. Schmelzp.: 136—137°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Toluol, heifsem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure: Benzoësäure und Phenylditolylessigsäure $C_{22}H_{20}O_2$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor auf 220° entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{26}$. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° in Benzoësäure und Phenylditolylmethan $C_{21}H_{20}$.

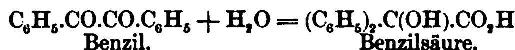
α-Phenyltolylpinakolin geht leicht in β-Pinakolin über, eine Ueberführung von β-Pinakolin in α-Pinakolin ist aber bis jetzt nicht gelungen.

Diketone und Oxydiketone.

Die beiden Carbonylgruppen in den Diketonen: $R < \frac{CO}{CO} > R$ können an Alkyle gebunden oder unter sich verbunden sein: R.CO.CO.R. Eine solche Bindungsweise ist in

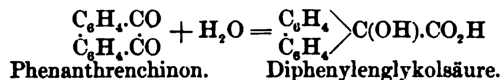
[...]en Chinonen (Phenanthrenchinon, Anthrachinon) nachgewiesen und ist daher die Be[...]nnung derselben als Chinone eine ungenaue.

Beim Erhitzen mit conc. Alkali nehmen die Diketone 1 Mol. Wasser auf und bilden [...]ren. Hierbei tritt aber eine molekulare Umlagerung ein, indem beide aromatische [...]ne an dasselbe (mit OHverbundene) Kohlenstoffatom gehen.



$$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H$$

Benzil. Benzilsäure.



Phenanthrenchinon. Diphenylenglykolsäure.

Zu den Diketonen sind vielleicht auch nachfolgende Körper zu rechnen:

Diäthylphtalylketon $C_6H_4.(CO.C_2H_5)_2$ (S. 1541).

Als ein Triketon ist das **Tribenzoylenbenzol** $(C_6H_4.CO)_3.C_6$ (S. 1607) anzusprechen.

Tetraketone wären:

Diphtalyl $C_6H_4\langle{CO.CO \atop CO.CO}\rangle C_6H_4$ (S. 1541).

Aethindiphtalyl $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CH.CH\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$ (S. 1601).

CCV. Diketone $C_nH_{2n-12}O_2$.

Methylenphtalyl $C_9H_6O_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben o-Tribenzoyl[...]nzol, beim Kochen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Malonsäureester und 1 Thl. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 926). $C_6H_4(CO)_2O + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 = C_6H_4$ [(C]O)$_2$.CH$_2$ + 2CO$_2$ + (C$_2$H$_5$)$_2$O. — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 217—219,5°. Löslich [i]n Alkohol und Eisessig.

Brommethylenphtalyl $C_9H_5BrO_2 = C_6H_4.C_2O_2.CHBr$. *Bildung.* Entsteht, neben [O]xymethylenphtalyl, beim Erhitzen von 2 Thln. Acetophenoncarbonsäure $C_9H_8O_3$ mit [.] Thln. Brom und 40 Thln. Eisessig auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1010). Das [Re]aktionsprodukt wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand in [wa]rmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Brommethylenphtalyl. — Lange, [br]eite Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in heifsem [A]lkohol, Eisessig, Benzol, CS_2, $CHCl_3$; unlöslich in Wasser und in kalten wässrigen [A]lkalien. Wird von alkoholischer Kalilauge zersetzt unter Bildung von KBr. Durch Zink [u]nd Essigsäure wird das Brom nicht eliminirt.

Bromid $C_9H_5BrO_2.Br_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Brommethylenphtalyl mit [B]rom und $CHCl_3$ auf 100° (G., M.). — Rhomboëderartige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 117,5—118,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Eisessig.

Oxymethylenphtalyl $C_9H_6O_3 = C_6H_4.C_2O_2.CH(OH)$ (?). *Darstellung.* Die alko[ho]lischen Mutterlaugen von der Darstellung des Brommethylenphtalyls werden mit Wasser ver[se]tzt und das gefällte Oel mit Wasser destillirt. Den nicht flüchtigen festen Rückstand krystallisirt [m]an aus Alkohol um (G., M.). — Lange, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Sub[l]imirt unter Zersetzung.

Phenyläther $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2.CH.OC_6H_5$. *Bildung.* Entsteht beim Kochen [vo]n 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Phenoxylessigsäure $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$ und 0,1 Thl. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 922). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143,5°. Geht bei längerem Kochen mit Kalilauge in die Säure $C_6H_5O.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ über.

p-Kresyläther $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO)_2.CH(O.C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Beim Kochen [v]on Phtalsäureanhydrid mit p-Kresoxylessigsäure und Natriumacetat (GABRIEL). — Gelb[l]iche, perlmutterglänzende Blättchen und flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: [1]73—174°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

[.] Diketon $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(CH_3)_2$ oder $C_6H_4\langle{C:C(CH_3)_2 \atop CO-O}\rangle$ (?). *Bildung.* Beim [E]rhitzen von 10 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 10 Thln. Isobuttersäure und 3 Thln. [t]rocknem Natriumacetat auf 250° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1683). $C_6H_4(CO)_2O$ +

40°. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Salpetersäure nur schwer oxydirt.

2. Aus Benzoylchlorid (Dibenzoyl). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzoylchlorid in wasserfreiem Aether (BRIGEL, *A.* 135, 172). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 146°. Sublimirt unverändert. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung tritt Zerlegung in Benzoësäure und Benzylalkohol (?) ein.

JENA (*A.* 155, 104) fand die Angaben von BRIGEL nicht bestätigt.

p-Dioxybenzildimethyläther (Anisil) $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Durch Versetzen einer heifsen Lösung von 1 Thl. Anisoïn $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.OCH_3$ in 5 Thln. Alkohol (von 70%) mit einer alkalischen, möglichst concentrirten Kupferlösung (BOESLER, *B.* 14, 327). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Anisilsäure $C_{16}H_{16}O_5$ über.

Oxytoliden $C_{14}H_{10}O_2 = (C_6H_5).C\langle{O \atop CO}\rangle$ (?). *Bildung.* Versetzt man eine ätherische Lösung von Stilben $C_{14}H_{12}$ mit überschüssigem Brom, so entsteht neben Stilbenbromid, ein Oel, das aus Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ und Bromoxytoliden $C_{14}H_9BrO_2$ besteht. Bei weiterem Zusatz von Brom resultirt noch Dibromoxytoliden. Durch Behandeln von Brom- oder Dibromoxytoliden, in alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam erhält man Oxytoliden (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 153, 121). — Flache Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist, leicht in heifsem und in Aether. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Reducirende Stoffe (HJ, Zink und Salzsäure, Natriumamalgam) sind ohne Einwirkung. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure, deren Baryumsalz leicht löslich und amorph ist. Mit PCl_5 entstehen Chlorsubstitutionsprodukte.

Chloroxytoliden $C_{14}H_9ClO_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 5 Thln. Oxytoliden mit 6 Thln. PCl_5 (L., SCHW.). — Glimmerartige, rhombische Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Benzol, Aether, Eisessig und heifsem Weingeist.

Trichloroxytoliden $C_{14}H_7Cl_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chloroxytoliden mit (2 Thln.) PCl_5 und etwas $POCl_3$, im Rohr, auf 170° (L., S.). — Nadeln. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Benzol, Aether, heifsem Eisessig und heifsem Alkohol.

Pentachloroxytoliden $C_{14}H_5Cl_5O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Trichloroxytoliden mit überschüssigem PCl_5 auf 180° (L., S.). — Haarfeine, lange Nadeln. Schmelzp.: 187—190°. Leicht löslich in Benzol und heifsem Eisessig, schwer in Aether und noch schwerer in heifsem Weingeist. Wird von PCl_5 bei 190° nicht verändert.

Bromoxytoliden $C_{14}H_9BrO_2$. Flüssig (L., SCHW.).

Dibromoxytoliden $C_{14}H_8Br_2O_2$. *Bildung.* Entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Stilben, Oxytoliden oder Bromoxytoliden mit Brom (L., S.). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in CS_2, Aether und heifsem Weingeist, schwer in kaltem. Destillirt unzersetzt. Silberacetat wirkt bei 150° nicht ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° tritt alles Brom als KBr aus. Mit Natriumamalgam entsteht Oxytoliden. Brom wirkt substituirend und erzeugt **Tetrabromoxytoliden** $C_{14}H_6Br_4O_2$ (Schmelzp.: 150°) und **Pentabromoxytoliden** $C_{14}H_5Br_5O_2$ (Schmelzp.: 206°).

2. Cuminyl $C_{20}H_{22}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Bei 6—8 Minuten langem Ueberleiten von trocknem Chlor über 2 g Cuminoïn $C_9H_{11}.CH(OH).CO.C_9H_{11}$ (BOESLER, *B.* 14, 325). — *Darstellung.* Man behandelt Cuminoïn mit der theoretischen Menge CrO_3, gelöst in Eisessig (WIDMAN, *B.* 14, 610). — Schwefelgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, etwas schwerer in Ligroïn. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Cuminilsäure $C_{20}H_{24}O_3$.

Diketon $C_nH_{2n-20}O_2$.

Benzylidenphtalyl $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CH.C_6H_5$ — s. o-Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ S. 1508.

CCVIII. Diketone $C_nH_{2n-26}O_2$.

ketone $C_{20}H_{14}O_2$.

Isophtalophenon $C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$ — s. S. 1545.

Dibenzoylbenzol $C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von α- und β-ızylbenzol $C_6H_4(CH_2.C_6H_5)_2$ mit Chromsäure und Essigsäure entstehen α- und β-ızoylbenzol (ZINCKE, *B.* 9, 31).

:-Dibenzoylbenzol. *Darstellung.* Man oxydirt α-Dibenzylbenzol mit mäfsig verdünn-ılpetersäure (WEHNEN, *B.* 9, 309). — Flache Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). elzp.: 159—160°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in n Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$ und Eisessig. Geht beim Behandeln mit ıol in den zweisäurigen Alkohol $C_{20}H_{18}O_2$ über.

Chlorid $C_{20}H_{14}Cl_4 = C_6H_4.(CCl_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus α-Dibenzoylbenzol und PCl_5 ɪNEN). — Monokline (?) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 91—92°. Sehr unbe-ig. Zerfällt beim Behandeln mit Wasser, Alkohol oder Eisessig in HCl und Di-ylbenzol.

'-Dibenzoylbenzol. Grofse, gelbliche, rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol, Aether $CHCl_3$). Schmelzp.: 145—146°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alko-Aether, $CHCl_3$.

Dimethylamidodibenzoylbenzol $C_{22}H_{19}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3.(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* 1 Mol.) Benzoylchlorid und (2 Mol.) Dimethylanilin bei 150—180° (MICHLER, DUPER-*B.* 9, 1901). — Krystalle. Schmelzp.: 55°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich kohol und Aether.

Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol $C_{26}H_{29}N_3O_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3.[CO.C_6H_4.$ $I_2)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in siedendes Dimethylanilin (MICHLER, 717, 1898). — Citronengelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in ıol. Indifferent.

Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol $C_{32}H_{41}N_3O_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_3.[CO.C_6H_4.$ $I_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in fast zum Kochen erhitztes Diäthyl-ı (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1913). — Trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°.

Dioxydibenzoylketone $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5.CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. 1. Dibenzoresorcin. *ung.* Der Dibenzoylester entsteht bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von :cindibenzoat und Benzoylchlorid mit festem Chlorzink (DOEBNER, *A.* 210, 259). — freie Dibenzoresorcin erhält man durch Verseifen des Dibenzoylesters mit alkoho-m Kali. Es krystallisirt aus Alkohol in grofsen Blättern. Schmelzp.: 149°. Un-h selbst in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, ther, CS_2, Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Die alkoho-Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (charakteristisch).

Diacetat $C_{24}H_{18}O_6 = (C_7H_5O)_2.C_6H_2(C_2H_3O_2)_2$. Derbe Nadeln (aus verdünntem Al-). Schmelzp.: 150° (DÖBNER). Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, ınd heifsem Alkohol.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_6 = (C_7H_5O)_2.C_6H_2(C_7H_5O_2)_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus ıig + Alkohol). Schmelzp.: 151° (D.). Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien.

Dibenzohydrochinon. *Bildung.* Der Dibenzoylester entsteht beim Eintragen Chloraluminium in ein auf 190—200° erhitztes Gemenge von Hydrochinondibenzoat Benzoylchlorid (DÖBNER, *A.* 210, 264). — Gelbe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). elzp.: 207°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht ifsem. Die Lösung in Alkalien ist blutroth gefärbt. Die alkoholische Lösung färbt auf Zusatz von Eisenchlorid, schwarzgrün. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, : Wärme, mit Spiegelbildung.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_6 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{12}O_2$. Farblose Blättchen (aus Alkohol). elzp.: 146°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (D.).

ketone $C_{21}H_{16}O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von rohem Dibenzyltoluol $C_{21}H_{20}$ hen 2 Ketone $C_{21}H_{16}O_2$, die eine zähe, honiggelbe Masse bilden, bei 30—40 mm setzt bei 300—305° sieden und sich leicht in Alkohol, Aether u. s. w. lösen. Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfallen sie in Anthracen, Isoanthracen und nig H_2O, Toluol, Bittermandelöl, Anthrachinon (ZINCKE, WEBER, *B.* 7, 1156).

uryldibenzoyl $C_{24}H_{22}O_2 = (CH_3)_4.C_6(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei Behandeln von oder Benzoylduryl $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$ mit Benzoylchlorid und Chloraluminium

Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Essigsäure. Riecht chinonartig. Färbt die Haut und organische Substanzen dauernd braun. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, mit H_2S oder Natriumamalgam in HCl und p-Amidophenol. Beim Kochen mit Wasser entstehen NH_4Cl und Chinon. Mit SO_2 entsteht p-Amidophenolsulfonsäure. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl oder rauchender Salpetersäure. Verbindet sich mit conc. Salzsäure zu Mono-, Di- und Trichloramidophenol. Löst man Chinonchlorimid in überschüssigem Phenol und giebt dann wenig Vitriolöl hinzu, so färbt sich die Masse dunkelkirschroth und giebt mit Kalilauge eine blaue Lösung.

Chinondichlordiimid $C_6H_4N_2Cl_2 = C_6H_4\langle{NCl \atop NCl}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) salzsaurem p-Phenylendiamin mit Chlorkalklösung (entsprechend 3 Mol. Chlor) (KRAUSE, *B.* 12, 47). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 124° unter Verpuffen. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem, sehr leicht in warmem Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol. Die Lösungen färben die Haut dauernd braun. Indifferent. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl und in kalter rauchender Salpetersäure. Wirkt stark oxydirend. Wird von Zinnchlorür, H_2S, SO_2 und Natriumamalgam glatt in p-Phenylendiamin zurückverwandelt. Verbindet sich mit Salzsäure zu Tetrachlor-p-Phenylendiamin. Mit Brom entsteht Dichlordibromchinon.

Chinondibromdiimid $C_6H_4Br_2N_2$ (?) $= C_6H_4(NBr)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem p-Phenylendiamin mit überschüssigem Bromwasser (KRAUSE, *B.* 12, 50). — Krystallinisch. Verpufft bei 86°.

Substitutionsprodukte des Chinons. Die höher gechlorten Phenole gehen beim Behandeln mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung, leicht in gechlorte Chinone über. So entsteht aus Trichlorphenol Dichlorchinon (WESELSKY, *B.* 3, 464).

Monochlorchinon $C_6H_3ClO_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit einem Gemisch aus Braunstein, Kochsalz und verd. Schwefelsäure (STAEDELER, *A.* 69, 302). Bei der Oxydation von Chlorhydrochinon mit Chromsäuregemisch (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 145). — *Darstellung.* In eine conc. wässrige Lösung von 10 Thln. Chlorhydrochinon trägt man allmählich und unter Eiskühlung ein Gemisch von 10 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 30 Thln. H_2O und 10 Thln. H_2SO_4 ein. Der gebildete Niederschlag wird mit wenig Eiswasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vom beigemengten, schwerer löslichen Dichlorchinon getrennt (L., SCH.). — Gelbrothe, chinonartig riechende, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 57° (L., SCH.). Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$, Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl erst beim Erwärmen und dann mit schwarzbrauner Farbe. Wird von SO_2 leicht zu Chlorhydrochinon reducirt. Salzsäuregas, in eine Lösung von Chlorchinon in $CHCl_3$ geleitet, erzeugt α-Dichlorhydrochinon. Liefert mit Acetylchlorid nur α-Dichlorhydrochinondiacetat und mit Acetylbromid Chlorbromhydrochinondiacetat. Verbindet sich, in alkoholischer Lösung, mit Anilin zu einer in dunkelbraunen, metallglänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung, die sich in Vitriolöl mit blauer Farbe löst.

Nach LAUBENHEIMER (*B.* 9, 770) soll beim Kochen von Chlor-o-Dinitrobenzol mit Natronlauge ein Chlorchinon entstehen. Dasselbe bildet kleine, flache, gelbe Nadeln mit grünem Reflex (aus Wasser). Schmelzp.: 120°. Schmilzt nicht in siedendem Wasser. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Die wässrige Lösung färbt die Haut nicht. Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Leicht sublimirbar. — Theoretisch ist nur ein Chlorchinon möglich.

Dichlorchinone $C_6H_2Cl_2O_2$. 1. α-(oder p-)Dichlorchinon (O : Cl : O : Cl = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure (STAEDELER, *A.* 69, 309). Beim Behandeln von Benzol mit chloriger Säure (CARIUS, *A.* 143, 316). Bei der Oxydation von α-Dichlorhydrochinon mit verd. Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 150). Bei der Oxydation von p-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 5) mit Chromsäuregemisch (LEVY, SCHULTZ). — *Darstellung.* Man löst 45 g Benzol in 300 g reiner Schwefelsäure, verdünnt mit 150 g Wasser, setzt 100 g Benzol zu und trägt allmählich 150 g fein gepulvertes Kaliumchlorat ein, so dafs die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach 8 Tagen erwärmt man das Gemisch auf 60—70°, löst alles Kaliumsulfat durch Zusatz von Wasser und hebt die Benzolschicht ab. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen und das Benzol abdestillirt. Das zurückbleibende Dichlorchinon wäscht man mit wenig Weingeist und krystallisirt es Alkohol um (CARIUS). — Dunkelgelbe, monokline Tafeln. Schmilzt bei 159° (LEVY, SCHULTZ), 164° (KRAFFT, *B.* 10, 800) zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, reichlich löslich in kochendem starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus der Lösung in überschüssiger Kalilösung scheiden sich, bei längerem Stehen, rothe

ı eines **Kaliumsalzes** ab; daneben wird Dichlorhydrochinon gebildet (C.). Geht ;ochen mit schwefliger Säure in α-Dichlorhydrochinon (Schmelzp.: 172°) über T). Verbindet sich mit conc. HCl zu Tri- und Tetrachlorhydrochinon.

(oder m-)Dichlorchinon (O:Cl:O:Cl = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Ein- von Trichlorphenol in kalte, rauchende Salpetersäure (FAUST, *A.* 149, 153). Ent- kleiner Menge durch mehrstündiges Digeriren von Dichlor-p-Nitrophenol (Schmelzp.: it Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 521). *stellung.* Eine fast theoretische Ausbeute an Dichlorchinon wird erzielt, wenn man e Säure in eine alkoholische Lösung von Trichlorphenol einleitet (WESELSKY, *B.* 3, 646). hgelbe, zolllange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sublimirt leicht. Etwas in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht löslich in heifsem Alkohol. ı Wasserdämpfen flüchtig. Wird von schwefliger Säure in β-Dichlorhydrochinon zp.: 157—158°) übergeführt. Verbindet sich mit HCl zu Tri- und Tetrachlor- inon.

ichlorchinon $C_6HCl_3O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Chinon ESENSKY). Beim Kochen von Chinasäure mit Braunstein und Salzsäure (STAEDELER, 318). Beim Behandeln von Phenol mit HCl und $KClO_3$ (GRÄBE, *A.* 146, 9). Bei wirkung von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 auf Benzol (CARSTANJEN, *B.* 2, 633). Beim en von, in sehr conc. Salzsäure vertheiltem, p-Amidophenol mit Chlorkalklösung TT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 436). — *Darstellung.* Man trägt 2 Thle. Phenolsul- (erhalten durch Lösen von 1 Thl. Phenol in 1 Thl. H_2SO_4 bei 100°) in eine heifse von 4 Thln. $KClO_3$ ein und fügt überschüssige, rohe Salzsäure hinzu (KNAPP, SCHULTZ, 174). Man lässt 24 Stunden lang stehen und beendet dann die Reaktion durch Ein- on Wasserdampf. Das ausgeschiedene Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon wird ab- nit heifsem Wasser und dann mit kaltem Alkohol gewaschen, hierauf in Wasser suspendirt, gesättigt und stehen gelassen, bis die Krystalle farblos geworden sind. Kochendes Wasser nn nur Trichlorhydrochinon aus; lässt man in die heifse Lösung rauchende Salpetersäure so scheidet sich Trichlorchinon aus (GRAEBE, *A.* 146, 9). STENHOUSE (*A. Spl.* 6, 218) Trichlorhydrochinon in schwefelsäurehaltigem, heifsem Wasser zu lösen und eine Lösung Cr_2O_7 zuzusetzen. Man krystallisirt das Trichlorchinon aus Alkohol um. — Man versetzt p-Amidophenol mit Bromwasser (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 434). — Grofse, lättchen. Schmelzp.: 165—166° (GRAEBE). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether. Bei längerem Digeriren mit Salpetersäure entsteht Chlorpikrin. Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 und etwas auf 180—200° Perchlorbenzol C_6Cl_6. Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure ich Tetrachlorhydrochinon. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 160—180° wird lorhydrochinondiacetat $C_6Cl_4(OC_2H_3O)_2$ gebildet. Wandelt sich beim Uebergiefsen d. Kalilauge in Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4$ um (GR.). Chlor wirkt nur träge ein, ı bewirkt Chlorjod leicht Bildung von Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (ST.). Alkoholisches iak wirkt lebhaft ein und liefert wenig Chloranilamid $C_6Cl_2O_2(NH_2)_2$ (S. 1709) (?) örper (KNAPP, SCHULTZ). Verbindet sich, in alkoholischer Lösung, mit Anilin, lamin, Benzidin u. s. w. zu Verbindungen, die in dunkelbraunen, metallisch glänzen- ättchen krystallisiren und sich in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen , SCHULTZ). Mit Anilin entsteht ein Dichlordianilidochinon (SCHMITT, ANDRESEN); man alkoholische Lösungen von Anilin und Trichlorchinon an, so wird Chlor- ochinon gebildet.

ichlorchinonchlorimid $C_6HCl_3\langle{}^{NCl}_{O}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer schwach Cl angesäuerten, wässrigen Lösung von salzsaurem Trichlor-p-Amidophenol mit lklösung, bis die anfänglich grünviolette Färbung verschwindet (SCHMITT, ANDRESEN, [2] 23, 438; 24, 429). — Lange, schwach gelbliche, stark glänzende Prismen lkohol). Schmilzt bei 118° zur hellbraunen Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser, leichter in heifsem, leicht in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Setzt ı Alkohol gelöst, mit Anilin leicht um in NH_4Cl und Dichlordianilidochinon $(NH.C_6H_5)_2$. Ebenso entsteht mit o-Amidophenetol Dichlordiäthoxylanilidochinon $(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. Beim Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von Di- nilin wird die Verbindung $C_6HCl_3\langle{}^{O}_{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}$ gebildet.

ichlorchinondimethylanilenimid $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O = C_6HCl_3\langle{}^{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}_{O}$.

ng. Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Trichlorchinonchlorimid und) Dimethylanilin (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 435). $C_6HCl_3(NCl)O + N(CH_3)_2 = C_{14}H_{11}Cl_3N_2O + C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$. Die ausgeschiedenen **Krystalle**

werden erst mit absolutem und dann mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, goldgrün schimmernde Nadeln, die zu einer voluminösen, filzigen Masse eintrocknen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösungen sind tief grünblau gefärbt. Löst sich in ganz verdünnter Salpetersäure mit tief violetter Farbe, die bald verschwindet. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Trichlordimethylanilenamidophenol $OH.C_6HCl_3.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ reducirt. Dieser Körper entsteht auch, neben Trichlordimethylanilen-Amidophenolsulfonsäure, bei der Reduktion von Trichlorchinondimethylanilenimid mit SO_2.

Tetrachlorchinon (Chloranil) $C_6Cl_4O_2$. Bildet sich sehr häufig aus aromatischen Substanzen. Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Chlorisatin (ERDMANN, *A.* 48, 309). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Anilin (FRITZSCHE), Phenol (HOFMANN, *A.* 52, 57), Chinasäure (STAEDELER, *A.* 69, 326), Salicylsäure, Nitrosalicylsäure (HOFMANN), Dinitrosalicylsäure (STENHOUSE, *A.* 78, 4), Tyrosin (STAEDELER, *A.* 116, 99), m-Amidobenzoësäure (ERLENMEYER, *J.* 1861, 404). Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Perchlorphenol $C_6Cl_5(OH)$ (MERZ, WEITH, *B.* 5, 460), auf s-Tetrachlorbenzol (Schmelzp.: 137°), aber nicht auf v- oder a-Tetrachlorbenzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 236). — *Darstellung.* Siehe Trichlorchinon. Man kocht einige Tage lang Trichlorchinon mit conc. Salzsäure und oxydirt das gebildete Tetrachlorhydrochinon mit rauchender Salpetersäure (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 176). — Man löst 1 Thl. Phenol und 3 Thle. $KClO_3$ in 70 Thln. siedenden Wassers und giebt 14 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) auf einmal hinzu. Nach 24 Stunden sammelt man die abgeschiedene, rohe Masse, vertheilt sie in dem gleichen Gewicht Wasser, giebt das halbe Gewicht Jod hinzu und leitet, unter Erwärmen, Chlor ein, bis dieses nur noch langsam verschluckt wird. Dann wird das Chlorjod abdestillirt, das rückständige Chloranil erst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und endlich aus reinem Benzol C_6H_6 umkrystallisirt (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 209). — Bei der Darstellung im Grofsen behandelt man Trichlorphenol mit Chromsäuregemisch. — Goldgelbe Blättchen; monokline Prismen (aus Benzol) (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 134). Sublimirt unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer in heifsem Alkohol, etwas leichter in Aether. Oxydationsmittel (Königswasser, conc. Salpetersäure) sind ohne Wirkung auf Chloranil; ebenso conc. Schwefelsäure. Mit PCl_5 entsteht bei 180° Perchlorbenzol C_6Cl_6($C_6Cl_4O_2 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + 2POCl_3 + Cl_2$). Acetylchlorid erzeugt bei 160—180° Tetrachlorhydrochinondiacetat. $C_6Cl_4O_2 + 2C_2H_3O.Cl = C_6Cl_4(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2$ (GRAEBE, *A.* 146, 12). Reduktionsmittel (SO_2, HJ) bewirken Umwandlung in Tetrachlorhydrochinon. Dasselbe erfolgt beim Kochen mit HCl, und noch leichter beim Kochen mit conc. Bromwasserstoffsäure. $C_6Cl_4O_2 + 2HBr = C_6H_2Cl_4O_2 + 2Br$ (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1430; SARAUW, *A.* 209, 125). Beim Eintragen von Chloranil in eine verdünnte Lösung von Kaliumdisulfit entsteht das Kaliumsalz der Dichlorhydrochinonsulfonsäure $C_6Cl_2(OH)_2(SO_3H)_2$, während mit conc. Kaliumdisulfitlösung Thiochronsäuresalz $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4$ gebildet wird. Verdünnte Kalilauge färbt das Chloranil anfangs grünlichschwarz und löst es dann mit Purpurfarbe, unter Bildung von Chloranilsäuresalz $C_6Cl_2O_2(OK)_2$. Durch wässriges Ammoniak wird Chloranilaminsäure $C_6Cl_2(NH_2)(OH)O_2$, durch alkoholisches Ammoniak Chloranilamid $C_6Cl_2O_2(NH_2)_2$ erhalten. Anilin erzeugt Chloranilanilid $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. Mit Dimethylanilin entsteht ein violettblauer Farbstoff (siehe Farbstoffe). — Verhalten gegen Toluidin u. a. Basen: KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 189.

Bromchinon $C_6H_3BrO_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Bromhydrochinon mit Eisenchloridlösung (SARAUW, *A.* 209, 106). Das gebildete Bromchinon wird durch CS_2 der Lösung entzogen und hierauf aus Ligroïn umkrystallisirt. — Treppenförmig über einander gelagerte Tafeln. Schmelzp.: 55—56°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in feinen Nädelchen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn und in heifsem Wasser. Färbt die Haut rothbraun. Wandelt sich beim Aufbewahren in eine braunschwarze, klebrige Masse um. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe, die rasch in schwarzbraun übergeht.

Dibromchinon $C_6H_2Br_2O_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Dibromhydrochinon mit Bromwasser (BENEDIKT, *M.* 1, 346; SARAUW, *A.* 209, 113). — Gelbe Körner oder goldglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 188°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Giebt beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge und etwas Alkohol Dibromhydrochinon. Beim Kochen mit conc. Natronlauge entstehen Dibromhydrochinon und Bromanilsäure.

Dibromchinon. Beim Kochen von p-Diazodibromphenol $C_6H_2Br_2\langle{}^{N}_{O}\rangle N$ mit Chlorcalciumlösung (Siedep.: 120—125°) entsteht ein Dibromhydrochinon, das beim Kochen

: und Eisenchlorid ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Dibromchinon liefert *pr.* [2] 24, 464). — Lange, gelbe, fadenförmige Krystalle. Sublimirt in)ei 76° schmelzen. Riecht stechend. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziem- Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Alkalien.

tehenlassen einer bei 0° bereiteten Lösung von 1 Thl. Tribromphenol in hender Salpetersäure erhielten LEVY und SCHULTZ (*A.* 210, 158) zuweilen chinon, das aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen bei 122° schmolz und sich leicht in Alkohol und Aether löste.

chinon (?). *Bildung.* Entsteht, neben Tribromchinon, beim Erhitzen von it $C_6H_{12}O_6$ mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 160 bis :R, *A. ch.* [5] 15, 67). — Schmelzp.: 88°.

ıchinon $C_6HBr_3O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von chinon in verdünntem Alkohol mit Eisenchlorid (SARAUW, *A.* 209, 120). — länzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Sublimirt in feinen, ichen Gebilden. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und bt sich beim Uebergiefsen mit Alkalien grün und löst sich dann mit brauner llt beim Kochen mit conc. Natronlauge in Tribromhydrochinon und Brom-

UNIER soll bei der Einwirkung von HBr auf Quercit ein bei 108° schmel- omchinon entstehen (?) (s. Dibromchinon).

nchinon $C_6HBr_3O_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln l mit schwefliger Säure (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 20). — Aehnelt dem Tri-

einlich dasselbe Tribromchinon wurde, neben Bromanil, in nicht völlig nde erhalten, als eine durch Alkali, unter Luftabschluss, zersetzte Lösung)ernsteinsäureäthylester, mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit Brom e (HERRMANN, *B.* 10, 110).

omchinon (Bromanil) $C_6Br_4O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Pikrinsäure d Wasser (STENHOUSE, *A.* 91, 307). Aus Phenol mit Brom und Jod (STEN- *pl.* 8, 18). Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Chinon oder (SARAUW, *A.* 209, 126). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und 30—160°, neben Brombenzoësäure (HÜBNER, *A.* 143, 255). Beim Erhitzen aten mit Brom und Wasser auf 100° (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, *stellung.* Man bringt in einen Kolben 10 Thle. Brom, $3^1/_8$ Thle. Jod, 50 Thle. ıgt allmählich 1 Thl. Phenol hinzu. Hierauf wird 1—2 Stunden lang auf 100° rohe Bromanil abfiltrirt, mit kaltem Schwefelkohlenstoff, dann mit Alkohol ge- schliefslich aus Benzol umkrystallisirt (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 19). — Man brombenzol mit conc. Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 15, 474). — Schwefel- ınzende, rhombische Blätter (aus Eisessig), dicke Tafeln (aus Benzol). Schmilzt n und sublimirt in schwefelgelben Krystallen. Unlöslich in Wasser, wenig ltem Alkohol oder Aether, beträchtlich in siedendem Alkohol. Wird von lsäure quantitativ in Tetrabromhydrochinon übergeführt; schweflige Säure gleiche Reaktion, erzeugt aber daneben etwas Tribromhydrochinon. Das Ver- Kali und Ammoniak ist wie beim Chloranil.

omchinon $C_6H_2ClBrO_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chlorbrom- mit verd. Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 160). — Gelbe Spiefse. 2° (H. SCHULZ, *B.* 15, 656). Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

dibromchinon $C_6Cl_2Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von rdiimid (Einwirkungsprodukt von Chlorkalklösung auf salzsaures p-Phenylen- isessig mit der theoretischen Menge Brom und Wasser. $C_6H_4Cl_2N_2 + Br_4 +$ $_2Br_2O_2 + 2NH_4Br$ (KRAUSE, *B.* 12, 53). — Bronzefarbene, rhombische Blätt- löslich in siedendem Alkohol, leichter in kochendem Eisessig und besonders d von Zinnchlorür in Dichlordibromhydrochinon übergeführt. Mit verdünn- ıge entsteht Chlorbromanilsäure $C_6H_2BrClO_4$.

(?) Dichlordibromchinon entsteht beim Eintragen von Brom in eine Lösung inon in conc. Salzsäure (BENEDIKT, *M.* 1, 347).

rbromchinon $C_6Cl_3BrO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlorchinon f 120—130° (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 219). Bei der Oxydation von Trichlor- non mit conc. Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 162). — Gelbe, mono- (aus Benzol). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Sub- ra 160° und schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Liefert mit verd. Kalilauge lsäure.

inon $C_6H_3(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Zerlegen der Nitrobenzolverbindung

$C_6H_3(NO_2).2CrO_2Cl$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 273). Man fällt die wässrige Lö durch ein Alkali und verdampft das mit HCl angesäuerte Filtrat. — Glänzende, br Blättchen. Löslich in Alkohol und heifsem Wasser, schwerer in $CHCl_3$, unlöslich in (Schmelzp.: 232°. Löst sich unzersetzt in kochender Kalilauge. Sublimirbar.

Chinon und Phenole. **Phenochinon** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2.2C_6H_6O$. *Bild* Durch direkte Vereinigung von Phenol mit Chinon; beim Kochen von Phenol mit Lösung von CrO_3 (WICHELHAUS, *B.* 5, 248, 846). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. C und 2 Thle. Phenol in kochendem Ligroïn (NIETZKI, *B.* 12, 1981; HESSE, *A.* 200, 251) Prächtige, rothe Nadeln mit grünem Reflex. Schmelzp.: 71°. Sehr flüchtig. Lösl kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Ligroïn (Untersch von Chinon und Chinhydron). Wird von kalter Chromsäurelösung nicht verändert. Brom entsteht Dibromphenol, mit schwefliger Säure: Hydrochinon. Die rothen Kry färben sich auf Zusatz von Kali blau.

Hexabromphenochinon $C_{12}H_4Br_6O_2$ — s. S. 1012.

Resorcinchinon $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Vermi (gleicher Moleküle) Chinon und Resorcin in heifser Benzollösung (NIETZKI, *B.* 12, 1 — Fast schwarze, im durchfallenden Lichte granatrothe Nadeln mit grünem Flä schimmer. Schmilzt gegen 90°, nicht ohne Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in W und Alkohol, weniger leicht in kaltem Benzol.

Chinhydron (grünes Hydrochinon) $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$. *Bild* Beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Chinon und Hydrochinon; durch pa Reduktion von Chinon oder vorsichtige Oxydation (am besten mit Eisenchloridlösung Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 153; LIEBERMANN, *B.* 10, 1615; NIETZKI, *B.* 10, 12, 1979; HESSE, *A.* 200, 248; WICHELHAUS, *B.* 12, 1500). — Grüne, metallglän lange Prismen. Im durchfallenden Lichte rothbraun gefärbt. Schmilzt leicht zu braunen Flüssigkeit. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Zerfällt Kochen mit Wasser in sich verflüchtigendes Chinon und Hydrochinon. Leicht lösl Alkohol und Aether mit gelber Farbe. Unlöslich in Ligroïn; äufserst schwer lösl kochendem Chloroform (HESSE). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Erhitzt man hydron mit Benzol im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so entsteht eine gelbe L die beim Erkalten zunächst farbloses Hydrochinon ausscheidet. Erst beim E wandelt sich alles Hydrochinon in Chinhydron um (LIEBERMANN). Löst sich i mit grüner Farbe. Wird von Reduktionsmitteln in Hydrochinon übergeführt. S aus ammoniakalischer Silberlösung sofort Silber aus. 1 Mol. Chinhydron C liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 1 Mol. Hydrochinondiacetat C_6H_4(C (HESSE).

Chinhydrondimethyläther $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_4O_2.(OH.C_6H_4.OCH_3)_2$. *Bildun* Zusammenbringen von Hydrochinonmethyläther $OH.C_6H_4.OCH_3$ und Chinon, g Ligroïn (WICHELHAUS, *B.* 12, 1501; HESSE, *A.* 200, 254). — Grünlichschwarze l metallglänzend, im durchfallenden Lichte braunroth. Löst sich in warmem Wass Zersetzung. Giebt bei der Reduktion mit schwefliger Säure auf 1 Mol. Hyd 2 Mol. Hydrochinonmethyläther.

Hydrochinondimethyl- und -diäthyläther sind ohne Wirkung auf Chinon (W

Chlorderivate des Chinhydrons. Dieselben können nicht durch Ver von Chinon mit gechlortem Hydrochinon oder von Hydrochinon mit gechlortem ($C_6HCl_3O_2$, $C_6Cl_4O_2$) dargestellt werden. In allen diesen Fällen entsteht Chi (WICHELHAUS, *B.* 12, 1503).

Dichlorchinhydron $C_{12}H_8Cl_2O_4$. *Bildung.* Durch Oxydation von Chl chinon mit Eisenchlorid (WÖHLER, *A.* 51, 156). Durch Vereinigung von Chl mit Chlorhydrochinon; bildet sich auch als erstes Einwirkungsprodukt von Salz Chinon (STAEDELER, *A.* 69, 308). — Scheidet sich zuerst ölförmig aus und ersta zu einer grünlichbraunen, krystallinischen Masse. Sublimirt in braunen Nadeln. in hohem Grade die Eigenschaft die Haut purpurroth zu färben.

Tetrachlorchinhydron $C_{12}H_6Cl_4O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Digestion chlorchinon mit einer Lösung von Dichlorhydrochinon; aus Dichlorhydrochi Eisenchlorid (STAEDELER, *A.* 69, 314). — Kleine dunkelviolette Prismen od platte, schwarzgrüne Nadeln. Verliert über Schwefelsäure das Wasser und w Fast unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in Alkohol oder Aether mit gelbe Bei 70° entweicht das Krystallwasser; die entwässerte Verbindung schmilzt bei rothen Flüssigkeit und zerfällt dabei in Dichlorchinon und Dichlorhydrochinc sich in Ammoniak mit chromgrüner Farbe.

Hexachlorchinhydron $C_{12}H_4Cl_6O_4$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Cl Chinon (WOTKRESENSKY, *J. pr.* 18, 419). Beim Behandeln von Trichlorhydroch

oder mit Eisenchlorid (STAEDELER, *A.* 69, 323). — Gelbe Blättchen. Sehr in kochendem Wasser, leicht in Aether und in kochendem Weingeist. Einwirkung einer ungenügenden Menge kalter Salpetersäure auf Trichlor- erhielt GRAEBE (*A.* 146, 27) lange, schwarze Nadeln, die er für Hexachlor- nsah.

orchinhydron $C_{12}H_2Cl_8O_4$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Tetrachlor- nit Eisenchlorid, verdünnter Salpetersäure oder Silberlösung erhielt STAEDELER gelbe, rhombische Tafeln, vielleicht $C_{12}H_2Cl_8O_4$.

lochinon (Purpurogallin) $C_{18}H_{14}O_8 = C_6H_4\langle^{O.O.C_6H_3(OH)_2}_{O.O.C_6H_3(OH)_2}$. *Bil-* der Oxydation von Pyrogallol mit Silberlösung oder mit angesäuerter ung (GIRARD, *Z.* 1870, 86), mit Chromsäurelösung (WICHELHAUS, *B.* 5, tehen einer mit Gummi arabicum (oder Speichel, Malzauszug...) versetzten ogallollösung an der Luft (STRUVE, *A.* 163, 162) und ebenso bei Gegen- riumphosphat (LOEW, *J. pr.* [2] 15, 322). Beim Vermischen der wässrigen Chinon und Pyrogallol (WICHELHAUS). — Ziegelrothe Nadeln. Sehr schwer sser, etwas mehr in Alkohol und noch mehr in Aether oder Chloroform. r 200°. Sublimirt nicht unzersetzt. Reducirt Silberlösung und FEHLING'sche t sich in conc. Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe, in ätzenden und Alkalien (besonders in NH_3) mit intensiv blauer Farbe. Die ammo- ösung wird bald grünlich und dann dunkelgelb (charakteristische Reaktion). t von Spuren Pyrogallol löst sich Pyrogallochinon in Ammoniak mit bräun- (STRUVE). — Kalk- oder Barytwasser färben eine Pyrogallochinonlösung l violettblau.

chinon $(NH_2)_2.C_6H_2O_2$. **Dianilidochinon** (Chinonanilid) $C_{18}H_{14}N_2O_2$ $_2.C_6H_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon und einem braunrothen, slichen Körper (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178), beim Kochen von Chinon id Alkohol. $3C_6H_4O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{14}N_2O_2 + 2C_6H_6O_2$ (Hydrochinon) . 1863, 415; WICHELHAUS, *B.* 5, 851). — Rothbraune, fast metallglänzende öslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe. Wird beim Kochen mit Zinn- rt.

nilidochinon $C_{18}H_{13}ClN_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2C_6HClO_2$. *Bildung.* Entsteht, rhydrochinon, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Trichlor- nilin (NEUHÖFFER, SCHULTZ, *B.* 10, 1793; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 181). etallglänzende Blättchen. Löslich mit blauer Farbe in Vitriolöl. Liefert bei on einen rothen, in Alkohol löslichen Körper. Wird beim Kochen mit sung zu Chlordianilidohydrochinon reducirt.

iamidochinon (Chloranilamid) $C_6H_4Cl_2N_2O_2 = (NH_2)_2C_6Cl_2O_2$. *Bil-* Chloranil und alkoholischem Ammoniak (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 850). *ng.* Man trägt allmählich, mit wenig Alkohol angeriebenes, Chloranil in kochen- nes Ammoniak ein. Das gefällte Chloranilamid wäscht man mit Alkohol und in kochendem Alkohol, unter Zusatz von etwas Kalilauge, und fällt die Lösung säure (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 184). — Feine, rothbraune Krystalle mit Reflex. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniak. coholischem Kali mit violettrother Farbe; zerfällt beim Kochen mit Kalilauge Chloranilsäure. Wird von Salzsäure nicht verändert. Löslich in Vitriolöl her Farbe. Die Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser blau und durch weinroth, indem zugleich Chloranilamid ausfällt. Liefert beim Kochen mit orürlösung Dichlordiamidohydrochinon. Salpetrige Säure, in eine Lösung amid in Vitriolöl geleitet, bewirkt totale Zersetzung. Mit rauchender Sal- tstehen Oxalsäure und Chlorpikrin.

lianilidochinon (Chloranilanilid) $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2C_6Cl_2O_2$. eim Kochen von Chloranil mit Anilin und Alkohol (HESSE, *A.* 114, 306; 1863, 415; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 187). — Braunschwarze, rektanguläre s Eisessig). Sublimirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich Alkohol, etwas leichter in siedendem Benzol und in siedendem Eisessig. triolöl mit blauvioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung auf 100° entsteht er unlösliche Sulfonsäure. Leicht löslich in alkoholischer Kalilösung; beim onc. Kalilauge entweicht Anilin und es entsteht das Kaliumsalz einer in ichen Säure. Liefert beim Kochen mit conc. Zinnchlorürlösung Dichlordi- inon.

e Körper (?) entsteht beim Eintragen von Anilin in eine alkoholische Trichlorchinonchlorimid (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 431). C_6HCl_4

140—150°. $C_6H_7N_3O_2 + 3H_2O = C_6H_4O_5 + 3NH_3$ (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2040). Dunkle, messingglänzende Schuppen oder amorphes, fast schwarzes Pulver. Unlöslich Wasser, kaum löslich in Aether, Benzol, Ligroin; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe. Verkohlt beim Erhitzen und beim Behandeln mit PCl_5. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen dunkle Fällungen. — $Ba_3(C_6HO_5)_2$ (bei 120°). Dunkelblauschwarzer flockiger Niederschlag, etwas löslich in siedendem Wasser. — $Pb_3(C_6HO_5)_2$. Unlöslich in kochendem Wasser. — $Ag_3.C_6HO_5$. Schwarzbrauner, flockiger Niederschlag. Nimmt nach dem Trocknen einen Stich ins Grüne und messinggelben Reflex an.

Triacetat $C_{12}H_{10}O_8 = C_6HO_2(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Trioxychinon und Acetylchlorid (MERZ, ZETTER). — Kleine Schüppchen (aus heifsem Eisessig). Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol.

Tribenzoat $C_{27}H_{16}O_8 = C_6HO_2(C_7H_5O_2)_3$. Braune Flocken, unlöslich in Alkohol (M., Z.).

Bromtrioxychinon $C_6H_3BrO_5 = (OH)_3C_6BrO_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Mol. Brom in eine Lösung von Trioxychinon in Eisessig (MERZ, ZETTER). — Braune, körnig pulverige Massen. Schwer löslich in Alkohol; löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. — $Pb_3(C_6BrO_5)_2$ (bei 120°). Schwarzbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. $Ag_3.C_6BrO_5$. Brauner Niederschlag.

Chlordioxychinonsulfonsäure $C_6Cl(OH)_2(SO_3H)O_2$ — s. S. 1338.
Dioxychinondisulfonsäure $C_6(OH)_2(SO_3H)_2O_2$ — s. S. 1339.

2. Toluchinon $C_7H_6O_2 = CH_3.C_6H_3.O_2(CH_3 : O : O = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Beim [...] von p-Toluylendiamin mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (NIETZKI, *B.* 10, 83[...]) von salzsaurem o-Toluidin mit Eisenchloridlösung (LADENBURG, *B.* 10, 1128). Beim [...] von rohem Kresol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (CARSTANJEN, *J* [...] 23, 425). — Goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen. Riecht chlorartig. Schmelzp.: 69° (C.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem; äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien braunroth gefärbt [...] durch schweflige Säure zu Hydrotoluchinon reducirt.

Toluchinhydron. *Bildung.* Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von [Tolu]chinon und Hydrotoluchinon (NIETZKI). — Feine, fast schwarze Nadeln. Schme[lzp. ...] Ziemlich leicht löslich in Wasser mit braungelber Farbe.

Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2 = CH_3.C_6HCl_2O_2$. 1. o-Derivat. *Bildun[g.]* Behandeln von o-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (SOUTHWARTH, *A.* 1[...] — Wurde nur mit Trichlortoluchinon gemengt erhalten. Von schwefliger Sä[ure wird] es in Dichlorhydrotoluchinon (Schmelzp.: 119—121°) übergeführt.

2. m-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Kresol mit Salzsäure und [Kalium]chlorat. (Aus p-Kresol kann, auf diese Weise, kein gechlortes Toluchinon erhalte[n werden]) (SOUTHWORTH). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Tric[hlorchinon] $C_6HCl_3O_2$ und reinigt das Dichlortoluchinon durch Destillation mit Wasserdämpfen. - [...] durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). Sublimirt, beim Erhitzen, unter theilweiser Z[ersetzung.] Wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in s[iedendem] und in Aether. Löst sich in Natron unter Zersetzung. Wird von schweflig[er Säure] leicht in Dichlorhydrotoluchinon übergeführt.

Trichlortoluchinon $C_7H_3Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3O_2$. *Bildung.* Beim Behan[deln des] [im rohen Steinkohlentheerkresol (BORGMANN, *A.* 152, 248) enthaltenen] o-K[resols mit] Salzsäure und Kaliumchlorat (SOUTHWARTH, *A.* 168, 273). Beim Erwärmen von o[-Kresol-]p-Sulfonsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (HAYDUCK, *A.* 172, 209). — *Da[rstellung.]* Man löst (1 Thl.) Steinkohlentheerkresol (Siedep.: 200—205°) in (1 Thl.) Vitriolöl und ve[rfährt] wie bei der Darstellung von Trichlorchinon (S. 1705) (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 1[...] Rohprodukt erhitzt man mit wässriger, schwefliger Säure, im Rohre, auf 100° und dest[illirt] die gechlorten Hydrotoluchinone mit Wasser. Dichlorhydrotoluchinon geht allein über. [Das zu]rückbleibende Trichlorhydrotoluchinon oxydirt man durch Versetzen seiner wässrigen L[ösung mit] rauchender Salpetersäure (BORGMANN). — Gelbe Blätter. Schwer löslich in k[altem Al]kohol, leichter in kochendem, leicht in Aether und Chloroform. Kochendes W[asser löst] nur spurenweise. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmilzt unter Bräunung [...] (HAYDUCK). Liefert mit Kali Methylchlorchinonsäure $CH_3.C_6Cl(OH)_2O_2$. Lös[t sich in] conc. Kaliumdisulfitlösung unter Bildung von Chlorhydrotoluchinon-Disulfo[nsäure] $C_7H_3Cl(OH)_2(SO_3K)_2$.

Tetrachlortoluchinon $C_7H_2Cl_4O_2 = CH_2Cl.C_6Cl_3O_2$. *Bildung.* Beim B[ehandeln] von Buchenholzkreosot (Siedep.: 199—203°) mit Salzsäure und Kaliumchlorat (G[...] 143, 159; BRAEUNINGER, *A.* 185, 352). — Goldglänzende Schuppen. Sublimirba[r ...]

ıser und kaltem Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von Säure zu Tetrachlorhydrotoluchinon reducirt. Beim Erwärmen mit verd. Kali-Dichlordioxytoluchinonsalz $C_7H_2Cl_2O_4.K_2$ gebildet.

›luchinon $C_7H_5NO_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln der l-(?) Verbindung $C_7H_6(NO_2).2CrO_2Cl$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 275). ne, glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 237°. Sublimirbar. Verhält ie Nitrochinon.

roxytoluchinon $C_7H_4Cl_2O_3$ — s. S. 1342.

oluchinon $C_7H_6O_4$. **Chlordioxytoluchinon** (Methylchlorchinonsäure) = $(OH)_2C_6Cl(CH_3)O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlortoluchinon mit uge und etwas Alkohol (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 177). — Rothe, metall-adeln (aus Wasser). Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren.

rdioxytoluchinon $C_7H_4Cl_2O_4 = (OH)_2.C_6Cl(CH_2Cl)O_2$. *Bildung.* Beim Er-Tetrachlortoluchinon mit verd. Kalilauge entsteht das Salz $C_7H_2Cl_2O_4.K_2$ ıER, *A.* 185, 354). — Ziegelrothes Krystallpulver. — $K_2.C_7H_2Cl_2O_4$. Kleine, le, die beim Erhitzen ziemlich heftig verpuffen.

toluchinon $C_7H_6O_5 = (OH)_3.C_6(CH_3)O_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen :em Amidodiimidoorcinhydrochlorid mit Salzsäure (von 10%) auf 140—150°. - $3H_2O = C_7H_6O_5 + 3NH_3$ (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2044). — Wird aus der Alkalien, durch Säuren, in schweren, dunklen Flocken gefällt. Kaum löslich lkohol und in Benzol+Aether. Löst sich in kochendem Alkohol zu einer dunkel-en Lösung. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Die am-ıe Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen dunkle, fast unlösliche Nieder-·duktionsmittel (SO_2, HJ...) wirken schwer ein. — $Ag_3.C_7H_3O_5$ (bei 120°). er Niederschlag. Zeigt nach dem Trocknen einen lebhaften grünlichgelben Metallglanz.

:at $C_{13}H_{12}O_8 = C_7H_3(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Aus Trioxytoluchinon und l bei 100° (MERZ, ZETTER). — Gelblich metallglänzendes (krystallinisches?) mlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Wird beim Erwärmen ıng verseift.

hinon (Phloron) $C_8H_8O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2.O_2$ ($CH_3:CH_3:O:O = 1:4:2:5$). Bei der Destillation der bei 190—220° siedenden Antheile des Kresols aus Stein-(ROMMIER, BOUILHON, *J.* 1862, 322; CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 23, 423) oder aus heer (RAD, *A.* 151, 158) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Beim p-Diamidoxylol (NIETZKI, *B.* 13, 472) oder von Amido-p-Xylol (CARSTANJEN) ein und verd. Schwefelsäure. — *Darstellung.* Eine Mischung von 2 Thln. Stein-esol (Siedep.: 190—220°) und 3 Thln. Vitriolöl bleibt 24 Stunden stehen, bis die-satz von Wasser, kein unverbundenes Kresol mehr abscheidet. Dann fügt man das ılumen Wasser hinzu und endlich genügend Braunstein. Beim Erwärmen tritt eine tion und Aufschäumen ein, die man durch Abkühlen mäfsigt. Zuletzt wird zum :t. Ein Theil des Phlorons geht im festen Zustande über, der andere Theil bleibt Destillat gelöst und wird der Lösung durch Aether entzogen. Man reinigt das h Sublimiren (RAD). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125° (N.). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, sowie in ·hol; leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird durch schweflige Säure zu Hydro-ıcirt. Verbindet sich mit conc. Salzsäure zu Chlorhydrophloron $C_8H_9ClO_2$ hydrophloron. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat werden Dichlorphloron erhalten.

hloron $C_8H_7ClO_2 = (CH_3)_2.C_6HClO_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von erwärmtes Phloron entstehen Mono- und Dichlorphloron. Das Monochlor-n kaltem, starkem Alkohol löslicher als das Dichlorderivat (RAD). Bei der von Chlorhydrophloron (CARSTANJEN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 48° löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure. Wird von SO_2 zu Chlorhydro-ıcirt. Löst sich in kochender conc. Salzsäure unter Bildung von Dichlor-ı.

rphloron $C_8H_6Cl_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Cl_2O_2$. Hellgelbe Blättchen. Sehr wenig altem Alkohol, leicht in heifsem, in kochender Essigsäure und in Aether. O_2 zu Dichlorhydrophloron reducirt (RAD). Schmelzp.: 175° (CARSTANJEN).

ıphloron $C_8H_6Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Br_2O_2$. *Darstellung.* Aus Phloron und Brom-TANJEN). — Sehr feine, goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: er löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol.

ı-m-Xylochinon $C_8H_6Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Br_2O_2$. *Bildung.* Bei der Ein-ı wasserhaltigem Brom auf Mesitol s-$C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ (JACOBSEN, *A.* 195,

271). — Große, goldgelbe, spitzwinkelig-rhombische Blätter (aus Alkohol). Schmelzp. 174°. Sublimirt unverändert bei vorsichtigem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und kohlensauren Alkalien; löst sich in Kalilauge unter Zersetzung.

Oxyisoxylochinon $C_8H_8O_3 = C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von salzsaurem Diamidomesitylen $(CH_3)_3.C_6H(NH_2)_2$ mit Eisenchloridlösung, CrO_3 u. s. (FITTIG, SIEPERMANN, *A.* 180, 27). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von salzsaurem Diamidomesitylen, 250 g H_2O, 12 g H_2SO_4 und 1 g $K_2Cr_2O_7$, so lange noch gel Destillat übergeht. Dann wird 1 g $K_2Cr_2O_7$ hinzugegeben, Wasser bis zum ursprünglichen Volum wieder destillirt u. s. w. Aus sämmtlichen Destillaten gewinnt man das Oxyisoxylochinon durch Ausschütteln mit Aether. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 103°. Riecht wie Chi $C_6H_4O_2$. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, äußerst leicht Alkohol und Aether. Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirt in tief goldgelb langen Nadeln. Die wässrige Lösung wird durch Zusatz irgend eines alkalisch reagiren Körpers (sogar durch $CaCO_3$) rothviolett gefärbt. (Höchst empfindliche Reaktion – empfi licher als Lackmustinktur). Wird von SO_2 zu Trioxyisoxylol $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$ redu Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° entsteht ein bei 124° schmelzender Kör $C_8H_6Cl(C_2H_3O_2)_3$ (?), der aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt, sich nich Wasser löst, aber sehr leicht in heißem Alkohol und Aether, schwer in kaltem Alk — $C_8H_7O_3.K$. *Darstellung.* Man fällt eine Lösung von Oxyisoxylochinon in Aetheralkohol eine mit Aether versetzte alkoholische Kalilösung. — Schwarzer, aus kleinen Nadeln besteh Niederschlag. Aeußerst leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol, unlösli Aether. — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. Dunkelbraunrother Niederschlag, der aus Alkohol in kleinen, dunkeln N krystallisirt. Aeußerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Oxyisoxylochinhydron. *Bildung.* Bei freiwilligem Verdunsten einer wäs Lösung von Trioxyisoxylol an der Luft. — Lange, dunkelbraune, metallglänzende N Schmelzp.: 142—143° (F., S.).

4. **Thymochinon** $C_{10}H_{12}O_2 = C_3H_7.C_6H_2(CH_3)O_2$. *Bildung.* Beim Destilliren Thymol (LALLEMAND, *J.* 1854, 592), Cymophenol $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).OH$ (CARSTANJEN [2] 15, 410) oder Dithymoläthan $CH_3.CH(C_{10}H_{12}.OH)$ (STEINER, *B.* 11, 289) mit stein und verdünnter Schwefelsäure. Amidothymol zerfällt mit Bromwasser glatt i mochinon und NH_3 (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 172). — *Darstellung.* Man destillirt thymol mit Eisenchloridlösung (ARMSTRONG, *B.* 10, 297). — Gelbe, prismatische Schmelzp.: 45,5°; Siedep.: 200° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 53). Riecht durchdr Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol oder Aether. Löst sich un in kaltem Vitriolöl oder kalter, rauchender Salpetersäure. Wird von SO_2 zu Hydro chinon reducirt; mit neutralem Kaliumsulfit entsteht Thymohydrochinonsulfonsä Verbindet sich mit Salzsäure zu Chlorhydrothymochinon. Liefert beim Erhitz Acetylchlorid Chlorhydrothymochinondiacetat.

Polythymochinon. *Bildung.* Beim längeren Stehen einer ätherischen chinonlösung am Licht (LIEBERMANN, *B.* 10, 2177). — Lange, hellgelbe, seidegl Nadeln. Schmelzp.: 200—201°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Subl Ziemlich schwer löslich in Lösungsmitteln. Geht beim Kochen mit Jodwasserst und rothem Phosphor, und ebenso beim Behandeln der alkoholischen Lösung m und Salzsäure, in gewöhnliches Hydrothymochinon über. Löst sich unzersetzt in rauchender Salpetersäure. Wird von SO_2 selbst bei 180° nicht angegriffen. Bro nur sehr schwer ein.

Chlorthymochinon $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_3H_7.C_6HCl(CH_3)O_2$. *Bildung.* Entsteh viel Dichlorthymochinon und Chloramidothymol, beim Erwärmen von Thymochin imid $C_{10}H_{12}ClNO$ mit 4—5 Vol. rauchender Salzsäure (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 2 $C_{10}H_{12}ClNO + 3HCl + H_2O = C_{10}H_{11}ClO_2 + NH_4Cl + 2HCl$. Man zieht die Chlorthymochinone mit Aether aus und destillirt sie mit Wasser, wobei zunächs thymochinon übergeht.

Dichlorthymochinon $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_3H_7.C_6Cl_2(CH_3)O_2$. *Bildung.* Siehe thymochinon. Entsteht, neben wenig Chlorthymochinon, auch bei der Einwirkung v Salzsäure auf Chlorthymochinonchlorimid (ANDRESEN). — Gelbe, rhombische Taf Alkohol). Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Bräunt sich am Wird von SO_2 nicht reducirt. Geht mit Sn und HCl in Hydrothymochinon üb

Bromthymochinon $C_{10}H_{11}BrO_2 = C_3H_7.C_6HBr(CH_3)O_2$. *Bildung.* Entsteh Dibromthymochinon, beim Erwärmen von Thymochinon mit Bromwasser. Dibro chinon ist in kaltem Alkohol schwerer löslich als Bromthymochinon (CARSTANJE [2] 3, 55). — Lange, gelbe Nadeln. Geht beim Auflösen in Kalilauge in Ox chinon über.

Behandeln von Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$ mit mäſsig starker Brom-
äure entsteht, neben viel Dibromthymochinon, ein flüssiges Bromthymo-
ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 184). Dasselbe wird von Sn und HCl zu Hydro-
n reducirt und giebt mit alkoholischem Kali ein krystallisirtes, sublimirbares
hinon.

mthymochinon $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6Br_2(CH_3)O_2$. *Bildung.* Aus Thymo-
Brom (CARSTANJEN). Aus Thymochinonchlorimid und HBr (ANDRESEN). —
Blättchen. Schmelzp.: 73,5°. Wird von SO_2 nicht angegriffen. Mit Zinn
ure entsteht Hydrothymochinon. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Kalilauge
ung von Dioxythymochinon (?). Mit alkoholischer Anilinlösung erhält man
tte Blättchen (Dianilidothymochinon) (?).

lamidothymochinon $C_{11}H_{15}NO_2 = C_3H_7.C_6H(CH_3)(NH.CH_3)O_2$. *Bildung.*
eben Dimethylamidothymochinon, beim Behandeln einer kalten, nicht zu concen-
oholischen Lösung von Thymochinon mit Methylamin (ZINCKE, *B.* 14, 97).
$\cdot NH_2(CH_3) = C_{11}H_{15}NO_2 + H_2$. Die Lösung wird mit viel Wasser gefällt und
schlag mit Wasserdämpfen destillirt. — Dunkelviolette Blättchen (aus sehr
Alkohol), schwarze Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74°. Ziemlich löslich
sehr leicht in Alkohol u. s. w. Die Lösungen sind tief violett gefärbt. Mit
pfen leicht flüchtig. Wird, in alkoholischer Lösung, von HCl oder H_2SO_4 sehr
ilten in Methylamin und Oxythymochinon. Schweflige Säure wirkt in höherer
ein und bildet Hydrothymochinon, Dioxythymochinon u. a. Körper.

hyldiamidothymochinon $C_{12}H_{18}N_2O_2 = (C_3H_7).C_6(CH_3)(NH.CH_3)_2.O_2$. *Bil-*
teht, neben Methylamidothymochinon, beim Behandeln einer kalten, concentrirten,
en Thymochinonlösung mit Methylamin (ZINCKE). $C_{10}H_{12}O_2 + 2NH_2(CH_3) =$
$+ H_4$. Scheidet sich zum gröſsten Theile beim Stehen der Lösung ab, der
lurch wenig Wasser ausgefällt. Entsteht auch bei der Einwirkung von Methyl-
Dibromthymochinon (Z.). — Röthlichviolette, lange Nadeln (aus Alkohol).
203°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Natronlauge, löslich in Alkohol, Aether,
l Eisessig. Giebt mit Benzoylchlorid ein in Alkalien unlösliches Dibenzoyl-
Vird in alkoholischer Lösung von Kali oder H_2SO_4 leicht zerlegt in Methyl-
Dioxythymochinon. Wässrige, schweflige Säure erzeugt bei 120—130° Oxy-
ıydrothymochinon.

ochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)\langle{}^{NCl}_{O}$. *Darstellung.* Durch
einer Chlorkalklösung in eine kaltgesättigte, angesäuerte Lösung von salzsaurem
l (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 169). Man setzt so lange Chlorkalklösung hinzu, bis
Oel und die Flüssigkeit gelb geworden sind, schüttelt dann mit Aether aus und
n Lösung gegangene Thymochinonchlorimid durch Destillation mit Wasserdampf. —
end chinonartig riechendes Oel, das unter Umständen zu Krystallen erstarrt.
i 160—170°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Zerfällt beim Erwärmen
nder Salzsäure in Chloramidothymol, Chlorthymochinon und Dichlorthymo-
enso entstehen beim Erwärmen mit mäſsig starker Bromwasserstoffsäure brom-
aures Bromamidothymol, Dibromthymochinon und etwas Bromthymochinon.
nter Bromwasserstoffsäure entsteht kein Bromamidothymol, sondern nur Brom-
n. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° unverändert; mit Alkohol
entsteht aber, bei dieser Temperatur, Thymochinon. Wird von wässriger
Säure zu Hydrothymochinon reducirt, während mit concentrirter Natriumdi-
Amidothymolsulfonsäure und ein bei 169—170° schmelzender (stickstoff-, chlor-
elfreier) Körper entsteht. Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (spec. Gew.
ält man p-Amidothymol und Hydrothymochinon.

hymochinonchlorimid $C_{10}H_{11}Cl_2NO = CH_3.C_6HCl(C_3H_7)\langle{}^{NCl}_{O}$. *Bildung.*
setzen einer salzsauren Lösung von Chloramidothymol mit Chlorkalklösung
). — Oelig. Zerfällt beim Uebergieſsen mit conc. Salzsäure in Chloramido-
chlorthymochinon und etwas Chlorthymochinon.

ymochinon $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_{10}H_{11}O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Brom-
n in Kalilauge (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 57). Bei der Destillation von salz-
midothymol oder von salzsaurem Diamidocymophenol mit Eisenchloridlösung
wei Oxythymochinone, von denen das eine (α) sich leichter mit den Wasser-
rflüchtigt (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 399). Beim Sublimiren eines Gemenges
Oxychinone sammelt sich die β-Modifikation in den höheren Schichten an.
thymochinon. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 183—221°.
thymochinon. Hellorangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 165—175°.

Gegen Lösungsmittel u. s. w. zeigen die beiden Oxythymochinone ein gleiches Verhalten. Beide sind leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht im Aether. Sie werden von Chloracetyl nicht angegriffen. Sie lösen sich in conc. Schwefelsäure und Alkalien mit purpurrother Farbe. Mit Anilin entsteht eine in blauvioletten Nadeln krystallisirende Verbindung.

Ein Oxythymochinon entsteht auch beim Behandeln von Methylamidothymochinon mit Alkohol und HCl (ZINCKE, *B.* 14, 97). Schmelzp.: 174—175°.

Nach LADENBURG und ENGELBRECHT (*B.* 10, 1220) giebt es nur ein Oxythymochinon, das bei 169—172° schmilzt. Der von CARSTANJEN beobachtete höhere Schmelzpunkt rührt von einer Beimengung von Dioxythymochinon her (vrgl. LIEBERMANN, *B.* 10, 79 und 613; LADENBURG, *B.* 10, 49).

Aethyläther $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_{11}O_2$. *Bildung.* Aus Oxythymochinon und Jodäthyl bei 100° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 60). — Sublimirt in goldgelben Blättchen.

Chloroxythymochinon $C_{10}H_{11}ClO_3 = OH.C_6Cl(CH_3.C_3H_7)O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxythymochinon, bei der Destillation des Reduktionsproduktes von Chlordinitrocymol (erhalten aus Dinitrothymol und PCl_5) mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1221). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Sublimirt leicht. Ungemein löslich in Alkohol und Toluol. Löst sich mit violetter Farbe in Aetzkali oder Pottasche. Geht beim Kochen mit Kali in Dioxythymochinon über.

Dioxythymochinon $C_{10}H_{12}O_4 = (OH)_2C_6(CH_3.C_3H_7)O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxythymochinon oder von Chloroxythymochinon mit Kalilauge; entsteht, neben Oxythymochinon, bei der Destillation des Reduktionsproduktes von Dinitrothymoläthyläther (durch Zinn und Salzsäure) mit Eisenchloridlösung (LADENBURG, ENGELBRECHT). Beim Behandeln von Dimethylamidothymochinon mit Alkohol und H_2SO_4 (ZINCKE, *B.* 14, 95). $C_{14}H_{18}N_2O_2 + 2H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + 2NH_3(CH_3)$. — Hellrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213° (Z.), 220° (L., E.). Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und nicht leicht in heißem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

Derivate: ZINCKE. — $Ba.C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. Dunkelviolette oder schwarzgrüne Nadeln und Blättchen. In Wasser schwer löslich. — Pb.Ā. Grüner Niederschlag.

Diacetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_{10}H_{10}(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 81°.

Dibenzoat $C_{24}H_{20}O_6 = C_{10}H_{10}(C_7H_5O)_2O_4$. Gelbliche, dicke Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 163°.

CCXI. Chinone $C_nH_{2n-14}O_2$.

Das α-Naphtochinon und alle übrigen (wasserstoffärmeren) Chinone entstehen leicht beim Behandeln von Kohlenwasserstoffen mit CrO_3 und Essigsäure. Die Oxydation erfolgt stets nach der Gleichung $C_nH_{2m} + O_3 = C_nH_{2m-2}O_2 + H_2O$.

1. Chinone $C_{10}H_6O_2$.

1. **α-Naphtochinon** $C_{10}H_6\langle{O \atop O}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (GROVES, *A.* 167, 357). Bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch auf α-Naphtylendiamin oder α-Amido-α-Naphtol (LIEBERMANN, *A.* 183, 242), auf Naphtalidin, Dimethylnaphtalidin, γ-Naphtalidinsulfonsäure (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* 11, 2306). — Bei der Oxydation von α-Naphtolacetat durch CrO_3 und Eisessig, in niederer Temperatur, werden drei isomere(?) Naphtochinone gebildet (O. MILLER, *B.* 14, 1600). — *Darstellung.* — Man löst salzsaures α-Amido-α-Naphtol in kochendem Wasser, setzt etwas H_2SO_4 und dann überschüssige, verdünnte Chromsäurelösung hinzu. Das meiste Naphtochinon krystallisirt beim Erkalten aus, den Rest entzieht man der Lösung durch Aether (LIEBERMANN). — 1 Thl. Naphtalidin wird in 25 Thln. H_2O und 6 Thln. H_2SO_4 gelöst und in die abgekühlte Lösung allmählich $2^1/_2$ Thle. pulverisirtes Kaliumdichromat eingetragen. Aus dem entstandenen Niederschlage zieht man, nach dem Trocknen, durch Aether das Chinon aus (MONNET, REVERDIN, NOELTING). — Man löst je 5 g Naphtalin in 30 g Eisessig und giebt allmählich 15 g CrO_3 (gelöst in 10 ccm Wasser) hinzu, sodass stets eine lebhafte Einwirkung erfolgt. Dann wird aufgekocht, mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das Destillat wird aus Ligroïn umkrystallisirt (PLIMPTON, *Soc.* 37, 634). Oder besser: man giebt, nach erfolgter Einwirkung, 15 ccm Wasser hinzu, erhitzt im Wasserbade und lässt auf 20° abkühlen. Dann wird rasch vom Naphtalin abfiltrirt und aus dem Filtrat, durch Zugabe eines gleichen Volumens Wasser und dann von Soda, das Naphtochinon gefällt. Man krystallisirt dieses aus Ligroïn um

MILLER, *Soc.* 39, 220). — Man behandelt Amido-α-Naphtol mit Chromsäuregemisch (siehe ...lung von β-Naphtochinon) (LIEBERMANN, *B.* 14, 1796). Man reinigt das Chinon durch ...ation mit Wasserdämpfen. — Gelbe, trikline Nadeln. Schmelzp.: 125°. Verflüchtigt ...sicht im Wasserdampfstrome. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Aether, Benzol, ...$CHCl_3$. Löslich in Alkohol und Eisessig und nicht unbedeutend löslich in Wasser. ... wie gewöhnliches Chinon $C_6H_4O_2$. Löst sich in Alkalien mit röthlich brauner ... Wird von SO_2, in der Kälte, fast gar nicht angegriffen. Wird beim Erhitzen ...HJ und Phosphor zu Hydronaphtochinon $C_{10}H_6(OH)_2$ reducirt. Liefert mit Benzoë... bei 160° die Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure ...ht ein graues, amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether ...Benzol, wohl aber theilweise in Eisessig löst, mit blauer Farbe (KNAPP, SCHULTZ, ...0, 178). Ammoniak verwandelt das Naphtochinon in einen braunen, amorphen ...er. Mit primären Alkoholbasen entstehen aber krystallisirte, indifferente Körper. ...Reaktion verläuft unter Bildung von Hydronaphtochinon. $2C_{10}H_6O_2 + NH_2R$ ...$H_5(NH.R)O_2 + C_{10}H_6(OH)_2$. Sekundäre Basen wirken schwerer, tertiäre gar ...ein.

...Naphtochinonchlorimid $C_{20}H_{10}NClO_3 = C_{10}H_5 \begin{matrix} C_{10}H_5.O_2 \\ \langle O \\ NCl \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln ...salzsaurem Amidonaphtol mit Chlorkalklösung (HIRSCH, *B.* 13, 1910). — Hellbraune ...ln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 85°. Explodirt bei 130°. Schwer löslich in ...er, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure.

Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Naphtochinon mit ...ln. Benzoësäure auf 160° (JAPP, MILLER, *Soc.* 39, 221). $2C_{10}H_6O_2 + C_7H_6O_2 =$ ...$_{12}O_3 + 3H_2O$. Den gleichzeitig entstehenden Farbstoff entfernt man durch Aus...n mit Anilin. Entsteht nicht bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf ...tochinon. — Hellröthlichbraune, kleine Nadeln. Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in ...gewöhnlichen, indifferenten Lösungsmitteln und in Natronlauge; löst sich bei 300° in ...n. Wird von Chromsäuregemisch oxydirt, ohne Benzoësäure zu liefern. Mit $KMnO_4$ ...ht Phtalsäure. HJ (mit Phosphor) ist bei 250° ohne Wirkung. Entwickelt mit ...äthyl bei 100° kein Gas.

...Chlornaphtochinon $C_{10}H_5ClO_2$. Nebenprodukt der Darstellung von α-Dichlornaphto...n aus Dinitronaphtol mit HCl und $KClO_3$ (PLAGEMANN, *B.* 15, 485). — Schmelzp.: ...111°.

Dichlornaphtochinone $C_{10}H_4Cl_2O_2 = C_{10}H_4Cl_2.O_2$. 1. α-Dchlornaphtochinon. ...*ung.* Beim Kochen von Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit Salpetersäure ...RENT, *A.* 35, 299). Beim Behandeln einer essigsauren Naphtalinlösung mit CrO_2Cl_2 ...STANJEN, *B.* 2, 633). Beim Behandeln von Dinitronaphtol mit HCl und $KClO_3$ ...EBE, *A.* 149, 3). — *Darstellung.* Ein Gemenge von 1 Thl. Dinitro-α-Naphtol und ... Thln. $KClO_3$ wird in Salzsäure (gleiche Volume rohe Säure und Wasser) eingetragen. ...t giebt man noch so lange $KClO_3$ hinzu, bis das gebildete rothgelbe Oel sich in gelbe ...alle verwandelt. Diese werden erst mit Wasser, dann mit kaltem Wasser gewaschen und ...h aus Alkohol umkrystallisirt (GRAEBE). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 189° (GRAEBE). ...slich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heifsem ...hol. Kalte Natronlauge wirkt langsam ein; löst sich leicht in kochender Natron..., mit carmoisinrother Farbe, unter Bildung von Chloroxynaphtochinon. Wird ... Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) langsam in Phtalsäure verwandelt. ...wirkt sehr schwer ein. Alkalisulfite bewirken aber sehr leicht die Bildung einer ...aphtochinonsulfonsäure. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor tritt Reduktion zu ...orhydronaphtochinon ein. Sehr leicht erfolgt diese Reduktion auch durch Sn und ... dabei wird aber auch zugleich ein Theil des Chlors gegen Wasserstoff ausgetauscht. ... Erhitzen mit PCl_5 auf 200° entsteht Pentachlornaphtalin. Liefert mit Anilin Chlor...lonaphtochinon. Aehnlich verläuft die Einwirkung von primären und sekundären ...n überhaupt. Es gelingt nicht das andere Chloratom zu eliminiren. Die gebildeten ...e lösen sich in, mit einigen Tropfen Alkohol versetzter, Natronlauge mit rother oder ...oletter Farbe. Beim Kochen mit Natron oder Säuren zerfallen sie in Chloroxy...tochinon und die Basen (PLAGEMANN, *B.* 15, 484). Mit Diphenylamin verbindet sich ...lornaphtochinon nicht.

β-Dichlornaphtochinon. Nebenprodukt der Darstellung von α-Dichlornaphto...n aus Dinitronaphtol (PLAGEMANN). — Schmelzp.: 152—153°.

Perchlornaphtochinon $C_{10}Cl_6O_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Hexa...naphtalin mit Salpetersäure (LAURENT, *Gm.* 7, 66). — Gelbe Blättchen (aus Aether). ...ilzt in hoher Temperatur und verflüchtigt sich fast unzersetzt. Unlöslich in Alkohol...

Darstellung. Durch Eintragen von Brom in mit CS_2 übergossenes p-Toluidochlornaphtochinon (P.). — Kirchrothe, seideglänzende, pilzförmig zusammengewachsene Nädelchen. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Die Lösung in Natron ist tief violett gefärbt.

Nitro-p-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClN_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von p-Toluidochlornaphtochinon mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (P.). — Ziegelrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 236—240°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Anilidobromnaphtochinon $C_{16}H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4BrO_2$. *Bildung.* Aus Bromoxynaphtochinon und Anilin (BALTZER, *B.* 14, 1902). — Rubinrothe, vier- und achtseitige Prismen. Schmelzp.: 165—166°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und heifser Essigsäure. Zerfällt, schon beim Lösen in kalter Natronlauge, in Anilin und Bromoxynaphtochinon.

p-Bromanilidobromnaphtochinon $C_{16}H_9Br_2NO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_4BrO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anilidonaphtochinon mit (2 Mol.) Brom, in Gegenwart von CS_2 oder Eisessig; bei längerem Kochen von Bromoxychinon mit p-Bromanilin und Eisessig (BALTZER, *B.* 14, 1901). — Tiefrothe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 238—240°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure in p-Bromanilin und Bromoxynaphtochinon. Wird von wässriger, schwefliger Säure nicht angegriffen. Mit Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure entstehen Reduktionsprodukte, die beim Stehen an der Luft wieder in Bromanilidobromnaphtochinon übergehen. Löst sich mit blauer Farbe in alkoholischem Kali und liefert beim Kochen damit Bromanilidonaphtochinon.

Oxynaphtochinon $C_{10}H_6O_3 = OH.C_{10}H_5O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oximidonaphtol $C_{10}H_5(OH)\langle{NH \atop O}$ mit Salzsäure (MARTIUS, GRIESS, *A.* 134, 377) oder mit Alkalien (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 321). $C_{10}H_7NO_2 + H_2O = C_{10}H_6O_3 + NH_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Diimidonaphtol mit verd. Salzsäure auf 180°. $C_{10}H_5(OH)(NH)_2 + 2H_2O = C_{10}H_5(OH)O_2 + 2NH_3$ (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1315). Beim Kochen von Anilidonaphtochinon mit Natronlauge oder besser mit Alkohol und Schwefelsäure (BALTZER, *B.* 14, 1900). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Anilido-β-Naphtochinon mit Eisessig auf 140—150° (ZINCKE, *B.* 14, 1496). Leichter erfolgt diese Zerlegung beim Erhitzen von Anilido-β-Naphtochinon mit HCl (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 80). — *Darstellung.* Man trägt in mäfsig concentrirte, siedende Sodalösung salzsaures Diimidonaphtol portionenweise ein und fällt die Lösung mit HCl (DIEHL, MERZ). — Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190° (LIEBERMANN, JACOBSON). Sublimirt zum Theil unzersetzt, in röthlichgelben Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Liefert beim Behandeln mit Sn und HCl Trioxynaphtalin $C_{10}H_5(OH)_3$ und beim Glühen mit Zinkstaub Naphtalin. Giebt beim Kochen mit Anilin und Essigsäure Anilido-α-Naphtochinon. Oxynaphtochinon und NH_3: LUDWIG, MAUTHNER, *J.* 1880, 734. — Ziemlich starke Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind roth und in Wasser löslich.

Das rothe Natriumsalz wird aus der wässrigen Lösung durch Natron gefällt. — Das Baryumsalz löst sich leicht in heifsem Wasser und bildet rothe Krystalle (GRAEBE, LUDWIG). — Ag. $C_{10}H_5O_3$. Zinnoberrothe Nadeln (aus heifsem Wasser) (G., L.).

Aethyläther $C_{12}H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_5O_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethylbromid (BALTZER). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäure und Anilin β-Naphtochinondianilid.

Chloroxynaphtochinon (Chlornaphtalinsäure) $C_{10}H_5ClO_3 = OH.C_{10}H_4ClO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit Salpetersäure (LAURENT, *A.* 35, 293). Beim Behandeln von Dichlornaphtochinon mit alkoholischem Kali (LAURENT). — Darstellung im Grofsen: P. und E. DEPOUILLY, *Z.* 1865, 507. — Gelbe Nadeln. Schmilzt etwas über 200° (GRAEBE, *A.* 149, 14). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sublimirt unzersetzt. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Phtalsäureanhydrid entsteht auch beim Glühen des Kalium- oder Baryumsalzes (GRAEBE). Wird von Reduktionsmitteln in einen farblosen Körper [$C_{10}H_4Cl(OH)_3$?] übergeführt, der sich aber sehr rasch wieder zu Chloroxynaphtochinon oxydirt. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Pentachlornaphtalin; beim Glühen mit Natronkalk wird Benzol gebildet. — Kräftige Säure. Die Salze sind gelb oder roth und meist sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Salze: LAURENT; WOLFF, STRECKER, *A.* 75, 14; GRAEBE; P. und E. DEPOUILLY. — $K.C_{10}H_4ClO_3$ (bei 100°). Carmoisinrothe Nadeln (L.). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Lang

glänzende, eigelbe, Nadeln (L.; G.). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in [illegible].

Pentachloroxynaphtochinon $C_{10}HCl_5O_3 = OH.C_{10}Cl_5O_2$. *Darstellung.* Durch [illegible]deln von Perchlornaphtochinon mit Kali (LAURENT, *Gm.* 7, 66). — Gelbe Krystalle. [illegible]ch in Alkohol und Aether. Die Alkalisalze sind roth.

Bromoxynaphtochinon $C_{10}H_5BrO_3 = OH.C_{10}H_4BrO_2$. *Bildung.* Durch Kochen [illegible]Dibromnaphtochinon mit Sodalösung; beim Kochen von Oxynaphtochinon mit Essig-[illegible] und Brom, unter Zusatz von etwas Jod (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1066). Beim [illegible]en von Bromanilidobromnaphtochinon mit verd. Natronlauge oder mit Alkohol und [illegible]efelsäure oder bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Anilido-α-Naphto-[illegible]n (BALTZER, *B.* 14, 1901). — Gelbe Nadeln oder Schuppen (aus wässrigem Alkohol). [illegible]elzp.: 196,5°. Sublimirt unter starker Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, sehr [illegible]g löslich in Aether und Benzol, leicht in kochendem Alkohol. Liefert bei der Oxy-[illegible]n mit HNO_3 Phtalsäure. Die Salze sind meist wenig löslich. — $K.C_{10}H_4BrO_3$ + [illegible]. Kleine, dunkelrothe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Orangefarbener, [illegible]allinischer Niederschlag. Löslich in 1464 Thln. Wasser von 13°. — $Ag.\bar{A}$. Kirschrother, [illegible]ger Niederschlag.

Nitrooxynaphtochinon $C_{10}H_5NO_5 = OH.C_{10}H_4(NO_2)O_2$. *Darstellung.* Die Lösung 1 Thl. Oxynaphtochinon in 10 Thln. Vitriolöl wird, unter Abkühlen, mit der theoretischen [illegible]ge rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 48 Stunden gießt man die Masse in Schnee [illegible] krystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ um (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1317). — Kleine, gelbe Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 157°. Leicht löslich in Alkohol, [illegible]er und in heißem Wasser, wenig in kaltem Chloroform, Ligroïn, Benzol. Zersetzt [illegible] bei längerem Kochen mit Wasser in HCN und Phtalsäure. Wird von verd. Salpeter-[illegible]re sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt. — $K.C_{10}H_4NO_5 + H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln. [illegible]ig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Orangerothe [illegible]uppen; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Scheidet sich aus heißen [illegible]ungen in kurzen, rothen Prismen ab. Krystallisirt aus kalten (verdünnteren) Lösungen mit H_2O in sehr langen, feinen goldgelben Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. $Ag.\bar{A}$. Dunkelgelbe Spieße, leicht löslich in heißem Wasser.

Amidooxynaphtochinon $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_{10}H_4(NH_2)O_2$. *Darstellung.* Durch [illegible]ergießen 1 Thl. Nitrooxynaphtochinon und 1½ Thln. Zinn mit 3 Thln. rauchender Salzsäure; [illegible]r durch Behandeln von Nitrooxynaphtochinon mit alkoholischem Schwefelammonium und [illegible]len der Lösung mit Essigsäure (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1319). — Dunkelbraunrothe Nadeln. [illegible]rbt sich gegen 100° schwarz. Lässt sich nur unter starker Zersetzung sublimiren. [illegible]r wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig [illegible]t blutrother Farbe, wenig in der Kälte. Löst sich in ätzenden und kohlensauren [illegible]kalien mit tiefblauer Farbe. Wird von verd. Salpetersäure leicht zu Phtalsäure oxydirt. [illegible]im Erwärmen mit Sn und HCl entsteht eine farblose Lösung [Bildung von Amido-oxynaphtalin $C_{10}H_4(NH_2)(OH)_3$?]. Spaltet sich beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf [illegible]0° in NH_3 und Dioxynaphtochinon. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$. Dunkelviolettblauer Nieder-[illegible]lag. Löst sich etwas in heißem Wasser mit blauer Farbe. — $Ag.\bar{A}$. Dunkelgrauer, pulve-[illegible]er Niederschlag.

Oxynaphtochinonsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen von Dichlornaphtochinon [illegible] sauren oder neutralen Alkalisulfiten scheiden sich Salze einer T r i s u l f o n s ä u r e aus. $[illegible]H_4Cl_2O_2 + 3KHSO_3 = (SO_3.K)_2.C_{10}H_4(OH)(O.SO_3K) + 2HCl$ (GRAEBE, *A.* 149, 9). [illegible]urch Behandeln mit Alkalien geht dann das Trisulfonsäuresalz in Oxynaphtochinon-[illegible]lfonsäuresalz über. $(SO_3.K)_2.C_{10}H_4(OH)(O.SO_3K) + 2KOH = C_{10}H_4(OH)(SO_3K)O_2$ [illegible] $2K_2SO_3 + H_2O$.

S a l z d e r O x y n a p h t o c h i n o n s u l f o n s ä u r e. $C_{10}H_4SO_6.K_2$ (bei 140°). Gelbrothe [illegible]ystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in conc. Alkalien, unlöslich in Alkohol. Giebt [illegible]t $BaCl_2$ einen gelben, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

S a l z e d e r T r i s u l f o n s ä u r e. $C_{10}H_5S_3O_{11}.Na_3 + 3H_2O$. Undeutliche Tafeln. In Wasser [illegible]r leicht löslich. — $C_{10}H_5S_3O_{11}.K_3 + 2H_2O$. Große Oktaëder. Sehr leicht löslich in Wasser, [illegible]löslich in Alkohol. Wird von Chlorbaryum und Bleiacetat nicht gefällt.

Chloroxynaphtochinonsulfonsäure (?) $C_{10}H_5ClSO_6 = OH.C_{10}H_3Cl(SO_3H)O_2$. *Bil-[illegible]ng.* Entsteht, neben Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_7ClO_5$, beim Behandeln von Naphtalin [illegible]t Kaliumchlorat und Schwefelsäure (HERMANN, *A.* 151, 83). — *Darstellung.* Siehe [illegible]loroxynaphtalinsäure (S. 1583). Die wässrige, von der Chloroxynaphtalinsäure durch Aether [illegible]reite, Lösung scheidet bei längerem Stehen Krystalle des Salzes $K.C_{10}H_4ClSO_6$ ab, welche [illegible]n mit Wasser wäscht und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

$K.C_{10}H_4ClSO_6$. Braune, krystallinische Masse. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in [illegible]kohol. Liefert beim Erhitzen Naphtochinon (?). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. —

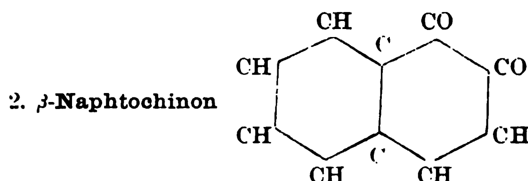
Bei einigen Darstellungen erhielt HERMANN statt des Salzes $K.C_{10}H_4ClSO_8$, ein Salz $K_2.C_{20}H_7Cl_3S_2O_{18}$. Dasselbe glich ersterem Salze, war aber in Alkohol weniger schwer löslich.

Dioxynaphtochinone $C_{10}H_6O_4 = (OH)_2.C_{10}H_4O_2$. 1. α-Dioxynaphtochinon. *Bildung.* Durch Erhitzen von Amidooxynaphtochinon mit verd. Salzsäure auf 180°. $C_{10}H_4(NH_2)(OH)O_2 + H_2O = C_{10}H_4(OH)_2O_2 + NH_3$ (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1322). — Rothbraune, feine Nadeln (aus Essig); dunkelrothe Schüppchen (aus Eisessig). Wenig löslich in Aether, Benzol und in siedendem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol oder Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist dunkelviolettblau. Sublimirt, unter starker Zersetzung, in zinnoberrothen Nädelchen. Wird von verdünnter Salpetersäure leicht zu Phtalsäure oxydirt. Liefert mit Sn und HCl eine farblose Lösung, wahrscheinlich von Tetraoxynaphtalin $C_{10}H_4(OH)_4$. Die Salze sind meist dunkel gefärbt und wenig löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_4O_4$. Schwarzvioletter Niederschlag. — Pb.Ā. Dunkelblauer Niederschlag. — Ag_2.Ā. Graublaue Fällung; nimmt, nach dem Trocknen, messingfarbenen Glanz an.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_6 = C_{10}H_4(C_2H_3O_2)_2O_2$. Braune Schüppchen (aus verdünntem Alkohol) (D., M.).

2. β-Dioxynaphtochinon (Naphtazarin). *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Dinitronaphtalin mit Zink und Vitriolöl auf 200° (ROUSSIN, *J.* 1861, 955; AGUIAR, BAYER, *B.* 4, 251). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 400 g gewöhnlicher und 40 g rauchender Schwefelsäure auf 200°, trägt 40 g Dinitronaphtalin ein und dann 5—10 g granulirtes Zink in kleinen Antheilen, so dass die Temperatur des Gemisches zwischen 195—200° bleibt. Nach 1/4 Stunde giefst man die Flüssigkeit in das zehnfache Volumen Wasser, filtrirt kochend heiß und reinigt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle durch Sublimation (LIEBERMANN, *A.* 162, 330). — Sublimirt in rothbraunen Nadeln. Wenig löslich in Aether und in kochendem Wasser, reichlich mit rother Farbe in Alkohol und krystallisirt daraus in grünbraun glänzenden Nadeln. Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe und in Vitriolöl mit Fuchsinfarbe. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Naphtalin und beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) Oxalsäure, aber keine Phtalsäure. — Beim Fällen einer ammoniakalischen Lösung von β-Dioxynaphtochinon mit $BaCl_2$ entsteht ein blauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag $(Ba.C_{10}H_4O_4)_3.Ba(OH)_2$ (bei 120°) (LIEBERMANN).

Trioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_5 = (OH)_3.C_{10}H_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Dioxynaphtochinon mit Vitriolöl auf 200°. Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von β-Dioxynaphtochinon aus α-Dinitronaphtalin, Zn und H_2SO_4 (AGUIAR, BAYER, *B.* 4, 439). Der in Wasser unlösliche Antheil des rohen β-Dioxynaphtochinons wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, dann in Natron gelöst und mit HCl gefällt. — Amorph, schwarz, nimmt nach dem Trocknen einen röthlichen Metallglanz an. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in einem heifsen Gemisch von Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Naphtalin.

2. **β-Naphtochinon** 

. *Bildung.* Beim Behandeln von Amido-β-Naphtol mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 153). — *Darstellung.* Man löst 1,8 Thle. Amido-β-Naphtol in (6 Thln.) verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) und giefst die Lösung in eine Lösung von (3 Thln.) $K_2Cr_2O_7$ in (20 Thln.) Wasser. Das Chinon scheidet sich sofort aus (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 202; LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 49). — Kleine rothe Nadeln (aus Aether); hellorangefarbene Blättchen (aus siedendem Benzol). Erweicht, unter Schwärzung und Zersetzung, bei 115—120°. Unterscheidet sich von α-Naphtochinon durch seine Farbe, Geruchlosigkeit und Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Leicht zersetzbar. Löslichkeit wie bei α-Naphtochinon. Wird von SO_2 oder HJ in β-Hydronaphtochinon übergeführt. Liefert bei längerer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder beim Behandeln mit $KMnO_4$ Phtalsäure. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Dinaphtyldichinhydron. Die Lösung von Naphtochinon in verdünntem Alkali ist gelb und absorbirt lebhaft Sauerstoff. Liefert mit Anilin Anilidonaphtochinon und bei überschüssigem Anilin Naphtochinondianilid.

Nitro-β-Naphtochinon $C_{10}H_5(NO_2)O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemisch von 10 Thln. β-Naphtochinon und 72 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) kurze Zeit im Wasserbade und krystallisirt das ausgeschiedene Produkt aus dem 15-fachen seines Gewichtes kochen-

.. Benzols und dann wiederholt aus dem doppelten Gewicht kochenden Eisessigs um (STEN..., GROVES, A. 194, 203). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 158°. Wenig löslich in ...sser und in Aether; unlöslich in CS_2, löslich in Benzol und kochendem Alkohol, sehr ...cht in heifsem Eisessig. Zersetzt sich beim Auflösen in Vitriolöl. Wird von SO_2 ...ducirt. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phtalsäure.

Anilidonaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_2 = OH_\beta.C_{10}H_5\langle^{O_\alpha}_{(\dot{N}.C_6H_5)_\alpha} = NH(C_6H_5).C_{10}H_5O_2$ (?).

...rstellung. Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von 1 Thl. β-Naphtochinon mit einer ...koholischen Lösung von $1^1/_2$ Thln. Anilin (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 75; ZINCKE, *B.* 14, ...94). — Rothe, gold- bis grünglänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 240° und sublimirt unter ...eilweiser Zersetzung. Wird von wässriger schwefliger Säure, beim Kochen, nicht reducirt. ...ulöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in heifsem Benzol, viel leichter in ...ifsem Eisessig. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Bildet mit Salzsäure ein hell...bes Salz, das von Wasser in seine Componenten zerlegt wird. Zerfällt bei längerem ...chen mit Säuren (Salzsäure) in Anilin und Oxy-α-Naphtochinon; die gleiche Um...ndlung erfolgt beim Kochen mit Alkohol und etwas H_2SO_4, beim Erhitzen mit C_2H_5Br ...d durch Behandeln des Silbersalzes $Ag.C_{16}H_{10}NO_2$ mit Acetylchlorid (Z.). Wandelt sich ...her bei längerem Kochen mit Eisessig in das Anilido-α-Naphtochinon um. Liefert mit ...c. Salpetersäure ein Nitroprodukt. Brom, in eine Lösung des Anilids in CS_2 einge...gen, erzeugt ein Additionsprodukt, das sich unter Bildung von Naphtochinon-p-Bromanilid ...ch aus β-Naphtochinon und p-Bromanilin darstellbar) zerlegt. Erhitzt man β-Anilido...phtochinon mit Essigsäure auf 140—150°, so entsteht daneben noch etwas Oxy-α-Naph...hinon. Wird von SO_2, in der Wärme, nicht reducirt. Unterscheidet sich von Anilido-α-Naph...hinon durch seine Löslichkeit in kalten Alkalien. Verhält sich wie eine schwache Säure: ...det Salze und Alkylderivate; die Einführung von Säureradikalen gelingt aber nicht (Z.).

Salze: ZINCKE. — Die Alkalisalze sind harzig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, ...löslich in Alkalilauge. — $Ca(C_{16}H_{10}NO_2)_2$. Gleicht dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine, ...nkelrothe Nadeln (aus Alkohol); sehr wenig löslich in Wasser. — Das Zink- und Queck...beroxydsalz krystallisiren. — $Ag.\bar{A}$. Braunrother Niederschlag, unlöslich in Wasser ...d Alkohol.

Die Aether erhält man durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Anilids mit ...At.) Natrium und etwas überschüssigem Alkylbromid. Man erwärmt einige Zeit, ...tzt etwas Natronlauge hinzu, um unverändertes Anilid gelöst zu halten, fällt mit ...asser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (ZINCKE, *B.* 15, 282). — ...ie Aether werden durch Natronlauge etwas verharzt, aber nicht verseift. Sie lösen sich ...icht in heifser Essigsäure; die Lösung färbt sich beim Kochen violett und hält dann ...nilido-β-Naphtochinon, neben etwas Anilido-α-Naphtochinon.

Methyläther $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und ...H_3J (ZINCKE). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Ziemlich löslich in Alkohol ...d Aether.

Aethyläther $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz mit ...$H_5.Br$ (Z.). — Orangegelbe, monokline Krystalle. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in ...ifsem Alkohol in Aether, $CHCl_3$, Benzol, weniger in Ligroïn. Liefert beim Kochen mit ...nc. Salzsäure Oxynaphtochinon und bei 106° schmelzende Nadeln. Beim Erwärmen ...it Vitriolöl werden bei 105—106° schmelzende, gelbe Nadeln erhalten, aber kein Anilido-...Naphtochinon (Z., *B.* 15, 283).

Propyläther $C_{19}H_{17}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.C_3H_7$. Gleicht dem Aethyläther. Schmelzp.: ...3—104° (Z.).

Isopropyläther $C_{16}H_{10}NO_2.C_3H_7$. Grofse, röthlichgelbe Krystalle. Schmelzp.: 99—100°. ...icht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Liefert beim Kochen mit conc. Salz...ure bei 111—113° schmelzende, gelbe Nadeln und beim Erwärmen mit Vitriolöl Anilido-Naphtochinon.

β-Anilidonaphtochinon und salpetrige Säure (ZINCKE, *B.* 15, 284). Leitet ...n salpetrige Säure zu, in Alkohol vertheiltem, Anilidonaphtochinon, unterbricht das ...nleiten, ehe völlige Lösung erfolgt ist und lässt kalt stehen, so scheiden sich farblose ...adeln einer Alkoholverbindung des Nitrosonaphtochinonanilids $C_{16}H_{10}(NO)$ ...$)_2.C_2H_6O$ (?) aus. Beim Erwärmen verliert die Verbindung Alkohol und hinterlässt ...ies **Nitrosonaphtochinonanilid**, das man auch sofort erhält, wenn man Anilido...phtochinon mit Alkohol und Essigsäure übergiefst und salpetrige Säure einleitet. Die ...trosoverbindung bildet rothe Nadeln. Sie löst sich sehr wenig in Alkohol und Benzol, ...ras leichter in heifser Essigsäure. Unlöslich in NH_3 und Soda. Wird von Natron...ge in einen gelben Körper $C_{16}H_8N_2O$ (?) umgewandelt, der aus Alkohol in feinen, ...wefelgelben Nadeln krystallisirt und bei 217° schmilzt.

Nitrosonaphtochinonanilid löst sich in einer Kaliumdisulfitlösung, beim Erwärmen. Säuren fällen aus der Lösung **Amidonaphtochinonanilid** $C_{16}H_{10}(NH_2)NO$ in blauen Flocken. Getrocknet gleicht dieser Körper ganz dem Indigo. Er löst sich wenig in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in heißer Essigsäure. Mit Säuren liefert er sehr unbeständige Salze (das salzsaure Salz bildet kleine, dunkle Nadeln). Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat $C_{16}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_2$, das aus Alkohol in goldgelben Blättern krystallisirt und bei 215° schmilzt.

Erwärmt man Amidonaphtochinonanilid mit Essigsäure und Salpetersäure, so entsteht ein gelbrother Körper $C_{16}H_9(NH)NO_2$, der aus heißer Essigsäure in feinen Blättchen krystallisirt und bei etwa 275° schmilzt. Von reducirenden Mitteln wird er in Amidonaphtochinonanilid übergeführt, mit Alkalien liefert er den gelben Körper $C_{16}H_9N_3O$.

Naphtochinondianilid $C_{22}H_{16}N_2O = (NH.C_6H_5)\beta.C_{10}H_5\left\langle{O \atop (NC_6H_5)_\alpha}\right.$. *Bildung.* Durch Kochen einer mit überschüssigem Anilin versetzten, heißen, alkoholischen Lösung von β-Naphtochinon. Entsteht auch aus dem Monoanilid und dessen Aethern durch Erhitzen mit Anilin und Essigsäure (ZINCKE, *B.* 15, 481). Durch Kochen einer essigsauren Lösung von Oxynaphtochinonäthyläther (ZINCKE, *B.* 14, 1900), Oximidonaphtol (ZINCKE, *B.* 15, 481) oder von salzsaurem Diimidonaphtol (GOËS, *B.* 13, 124) mit Anilin. — *Darstellung.* Man erhitzt eine essigsaure Lösung von salzsaurem Diimidonaphtol mit Anilin (ZINCKE, *B.* 15, 481).

Ist auf S. 1303 als Diphenyldiimidonaphtol beschrieben.

Schmelzp.: 179—180° (ZINCKE). Löst sich in Essigsäure mit tiefvioletter Farbe, unter Bildung eines Acetates, das aber schon durch Wasser fast völlig zerlegt wird. Unlöslich in verdünnter Natronlauge (Unterschied und Trennung von Naphtochinonmonoanilid). Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Wird von alkoholischer Schwefelsäure, beim Kochen, sehr langsam zersetzt, unter Abscheidung von Oxynaphtochinon. Salpetrige Säure, conc. Salpetersäure und Brom wirken substituirend. Reductionsmittel bewirken die Bildung farbloser Verbindungen, die sich an der Luft schnell röthen. — Die Salze sind goldgrün bis schwarzviolett und in Alkohol unzersetzt löslich; Wasser spaltet die Salze in freie Säure und Naphtochinondianilid.

Salze: ZINCKE, *B.* 15, 483. — $C_{22}H_{16}N_2O.HCl$. Goldgrüne Krystalle oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2.ZnCl_2$. Breite, schwarzgrüne Blättchen oder Krystalle. Wird vom Alkohol zerlegt. — $C_{22}H_{16}N_2O.HJ$. Schwarze Nädelchen; sehr beständig. — $C_{22}H_{16}N_2O.H_2SO_4$. Rothbraun, metallglänzend.

Aethylanilidonaphtochinon $C_{18}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5).C_{10}H_5O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von β-Naphtochinon mit Aethylanilin und Alkohol (ELSBACH, *B.* 15, 691). — Derbe, dunkelrothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 165°. Unlöslich in verdünnter, kalter Natronlauge. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Alkalien, aber nicht durch Wasser gefällt. Zerfällt leicht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Oxynaphtochinon und Aethylanilin.

o-Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_2 = OH.C_{10}H_5\left\langle{O \atop N(C_7H_7)}\right.$. *Darstellung.* Durch Kochen gleicher Theile β-Naphtochinon und o-Toluidin mit Alkohol (ELSBACH). — Feine, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Löslich in verdünnter, kalter Natronlauge mit gelber, in Vitriolöl mit rother Farbe. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 130° in o-Toluidin und Oxynaphtochinon. Bleibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° unverändert.

p-Toluidonaphtochinon $OH.C_{10}H_5\left\langle{O \atop N(C_7H_7)}\right.$. *Darstellung.* Durch Aufkochen von 1 Thl. β-Naphtochinon mit 2 Thln. p-Toluidin und etwas Alkohol (ELSBACH). — Rothe, grünglänzende Nadeln. Schmelzp.: 246°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Löslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Wandelt sich beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° um in p-Toluido-α-Naphtochinon. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 150° in p-Toluidin und Oxynaphtochinon.

Der Aethyläther schmilzt bei 132—133°. Das Nitrosonaphtochinontoluid bildet lange, rothe Nadeln, die bei 240—245° unter Aufschäumen schmelzen. Das blaue Amidonaphtochinontoluid liefert ein bei 190—191° schmelzendes Acetylderivat und ein bei 260—265° schmelzendes Oxydationsprodukt (ZINCKE, *B.* 15, 287).

Naphtochinonditoluid — s. Ditolyldiimidonaphtol S. 1303.

Dinaphtyldichinhydron $C_{20}H_{12}O_4 = C_{20}H_{10}(OH)_2O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 10 Min. lang 1 Thl. β-Naphtochinon mit 10 Thln. verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) auf 55° und fällt dann mit Wasser (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 205). — Blauschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn, fast unlöslich in Benzol, löslich in Eisessig

n Reduktionsmitteln in Dinaphtyldihydrochinon, durch Oxydationsmittel in Di-lichinon verwandelt.

aphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$. *Darstellung.* Beim Schütteln von Dinaphtyldichin-nit Bromwasser oder beim Erwärmen desselben mit Salpetersäure oder Chromsäurege-TENHOUSE, GROVES). — Orangefarbene, kleine Prismen. Unlöslich in Wasser; sehr slich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich unzersetzt in kochender säure. Wird von Reduktionsmitteln in Dinaphtyldihydrochinon übergeführt.

aphtyldihydrochinon (Dinaphtyldichinol) $C_{20}H_{14}O_4$. *Bildung.* Bei 24-m Stehen von Dinaphtyldichinhydron (oder Dinaphtyldichinon) mit dem doppelten ı einer gesättigten, wässrigen Lösung von SO_2 (STENHOUSE, GROVES). — Farb-deln (aus verdünnter, mit SO_2 versetzter, Essigsäure). Schmelzp.: 176—178°. löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, CS_2, Benzol, leicht in Eisessig. icht zu Dinaphtyldichinon oxydirt.

enchinon $C_{12}H_{10}O_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Guajen $C_{12}H_{12}$ mit CrO_3 igsäure (WIESER, *M.* 1, 604). — Sublimirt in citronengelben Nadeln. Schmelzp.: ?°. Ziemlich löslich in Wasser. Löst sich nicht in Soda oder $NaHSO_3$.

CCXII. Chinone $C_nH_{2n-16}O_2$.

$C_{12}H_8O_2$.

rachlordiphenylchinon $C_{12}H_4Cl_4.O_2$ — s. S. 1353.
rabromdiphenylchinon $C_{12}H_4Br_4.O_2$ — s. S. 1353.
raoxydiphenochinon $C_{12}H_4(OH)_4O_2$ — s. S. 1372.

CCXIII. Chinone $C_nH_{2n-18}O_2$.

one $C_{13}H_8O_2$.

lorenchinon. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylenketon, beim Behandeln oren $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 500). Man fällt lukt mit Wasser und krystallisirt den Niederchlag aus einem Gemenge von und Alkohol um. — Körnige Aggregate (aus Benzol). Schmelzp.: 181—182°. e schweflige Säure erzeugt bei 100° ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Re-produkt.

ch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Phenol mit 5 Thln. Bleioxyd erhielten nd DORP (*B.* 7, 399) eine kleine Menge eines bei 173—174° schmelzenden **Körpers** , der aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirte, sich nicht in Alkalien, cht in Alkohol und Benzol löste. Mit Brom lieferte er das (aus Alkohol) in krystallisirte **Dibromderivat** $C_{13}H_6Br_2O_2$ (Schmelzp.: 211—212°). — Vielleicht er Körper Fluorenchinon.

Methylendiphenylenchinon. *Bildung.* Aus γ-Methylendiphenylen $C_{13}H_{10}$ $)_3$ und Essigsäure (CARNELLEY, *Soc.* 37, 709). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus). Schmelzp.: 280—281°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in heifsem. t ohne vorher zu schmelzen.

Methylendiphenylenchinon. *Bildung.* Aus δ-Methylendiphenylen $C_{13}H_{10}$ $)_3$ und Essigsäure (CARNELLEY). — Weifses Pulver. Sublimirt in Nadeln. p.: 276—278°. Mäfsig löslich in Eisessig.

ymoläthylenchinon $C_{22}H_{26}O_2$ — s. S. 1357.

CCXIV. Chinone $C_nH_{2n-20}O_2$.

Anthrachinon $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$ sind 2 Sauerstoffatome an die Stelle von 2 toffatomen, im Anthracen, in der p-Stellung getreten. Es bleibt aber zu erforschen

in welcher Weise die Sauerstoffatome gebunden sind. Die Formel des Anthrachi kann nähmlich geschrieben werden:



Die zweite Formel ist die eines Diketones und wirklich erinnert das Anthrachino seinem Verhalten, vielfach an diese Körperklasse.

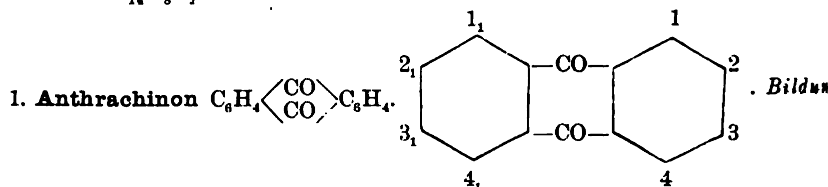
Im Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ sind aber ganz unzweifelhaft 2 Wasserstoffat in der o-Stellung durch 2 Sauerstoffatome vertreten. Auch hier ist eine zwei Auffassung möglich:



Die zweite Formel ist die eines Diketons (Phenanthrenchinon verbindet sich wie Ketone mit Alkalidisulfiten).

Im Anthrachinon ist jede CO-Gruppe mit zwei Benzolresten C_6H_4 verbunde Phenanthrenchinon nur mit einem (SOMMARUGA, *B.* 12, 981).

1. Chinone $C_{14}H_8O_2$.



1. **Anthrachinon** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Bildun* der Oxydation von Anthracen (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 16, 366; ANDERSON, . 301). Bei der Destillation von Calciumbenzoat (Nebenprodukt bei der Darstellu Benzophenon) (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 908) und auch bei der Destillati Benzoësäure mit P_2O_5, wahrscheinlich infolge vorheriger Bildung von o-Benzoyl säure. Diese Säure (aber nicht p-Benzoylbenzoësäure) liefert beim Erhitzen mi Anthrachinon (BEHR, DORP, *B.* 7, 578). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H = C_6H_4(CO)_2.C_6H_4$. Beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure entsteht . chinonsulfonsäure (LIEBERMANN, *B.* 7, 805). Bei der Oxydation von o-Phenyltol $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ mit Braunstein und Schwefelsäure (BEHR, DORP, *B.* 6, 753; Beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ und Benzol mit Zi auf 220° (PICCARD, *B.* 7, 1785) oder aus Phtalylchlorid und Benzol mit Chloralu (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 29, 49). — *Darstellung.* Man trägt in die heiße Lösung v Anthracen in Eisessig 2 Thle. gepulvertes Kaliumdichromat ein, kocht bis die Lösung g geworden ist und fällt dann mit Wasser, Der Niederschlag wird destillirt (GRAEBE, MANN, *A. Spl.* 7, 285). — Darstellung im Kleinen (Vorlesungsversuch). Man leite siedende Lösung von 1 Thl. Anthracen in 4—6 Thln. Alkohol Chlor ein oder fügt Bro Man filtrirt, nach dem Erkalten, wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol, dann dünnter Natronlauge und sublimirt ihn hierauf (CLAUS, *B.* 10, 926). — Darstell Großen. Man oxydirt Anthracen mit der theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4. I Anthrachinon wird, nach dem Trocknen, mit der $2^1/_2$ fachen Menge Vitriolöl auf 80— hitzt und die Lösung, nach dem Erkalten, in die 20fache Menge kochenden Wassers Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird der Sublimation im überhitzten Da unterworfen (E. KOPP, *J.* 1878, 1188). — Rhombische Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 18 Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 273° (GRAEBE, LIEBERMANN). Spec. 1,419—1,438 (SCHROEDER, *B.* 13, 1071). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etw licher in heißem Benzol, wenig in kaltem. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen 0,05 Thl. und bei Siedehitze 2,249 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 15° 0,19 Th bei 100° 2,56 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr beständig. Wird von Oxydation kaum angegriffen. Alkoholisches Kali ist bei 200° ohne Wirkung. Geht beim mit festem Kali auf 250° ziemlich glatt in Benzoësäure über (GRAEBE, LIEBERM 160, 129). $C_{14}H_8O_2 + 2KHO = 2C_7H_5O_2.K$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und lauge entsteht Oxanthranol $C_6H_4\langle{CO \atop CH(OH)}\rangle C_6H_4$. Mit Zinkstaub und Ammon stehen Dihydroanthranol $C_{14}H_{12}O$ und Anthranol. Beim Erhitzen mit Jodwassers

Phosphor wird zunächst Anthranol $C_6H_4\left\langle{C(OH) \atop CH}\right\rangle C_6H_4$ gebildet, dann Anthracen hierauf Anthracenhydrür. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Anthracen erhalten. Erhitzen mit (2 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 200° entsteht Trichloranthracen. $C_{14}H_8O_2 + 2PCl_5 = C_{14}H_7Cl_3 + 2POCl_3 + HCl$. Brom ist in der Kälte ohne Wirkung; CO^5 erzeugt es Dibromanthrachinon. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Anthrachinonmono- und disulfonsäure.

Reaktion auf Anthrachinon. Man vermischt Anthrachinon (1 mg ist genügend) etwas Natriumamalgam, gießt absoluten (alkoholfreien) Aether hinzu und schüttelt Gießt man nun einige Tropfen Wasser hinzu, so entsteht eine rothe Färbung, die Umschütteln infolge des Luftzutrittes verschwindet. Uebergießt man das Gemenge Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem Alkohol, so entsteht eine grüne Färbung, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Bei ruhigem Stehen treten die Färbungen wieder auf (CLAUS, *B.* 10, 927). — Man stellt Anthrachinondisulfonsäure und wandelt diese, durch Schmelzen mit Kali, in Alizarin um.

Constitution des Anthrachinons. Im Anthrachinon befinden sich die CO-Gruppen beiden Benzolresten (C_6H_4) in der o-Stellung. Aus gebromter Phtalsäure lässt sich durch Behandeln mit Benzol und Chloraluminium Brombenzoylbenzoësäure darstellen, diese geht durch Erhitzen mit Vitriolöl in Bromanthrachinon über. $C_6H_3Br\left\langle{CO_2H \atop CO_2H}\right.$ $+ C_6H_6 = C_6H_3Br\left\langle{CO_2H \atop CO.C_6H_5}\right. + H_2O = C_6H_3Br\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C_6H_4 + 2H_2O$. In diesem Bromanthrachinon befinden sich die CO-Gruppen zum Benzolrest C_6H_3Br in der o-Stellung, da beide CO-Gruppen der ursprünglich angewandten Bromphtalsäure angehören. Unbekannt ist nur die Stellung der CO-Gruppen im Benzolrest C_6H_4. Durch Erhitzen mit Kali auf 160° geht das Bromanthrachinon in Oxyanthrachinon über und dieses liefert, bei Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure. Es wird also bei dieser Oxydation der OH-haltige Benzolrest verbrannt und nicht der Rest C_6H_4, denn sonst müsste Oxyphtalsäure entstehen. $C_6H_3(OH)\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C_6H_4 + O + H_2O = C_6H_3(OH) + {CO_2H \atop CO_2H}\!\left.\right\rangle C_6H_4 = C_6H_3(OH)\left\langle{CO_2H \atop CO_2H}\right. + C_6H_4$. Da nun in der Phtalsäure die CO-Gruppen benachbart liegen und diese Säure aus dem Reste ${CO \atop CO}\!\left.\right\rangle C_6H_4$ des Oxyanthrachinons entstanden ist, so müssen sich in dieser Hälfte des Anthrachinons die CO-Gruppen in der o-Stellung sich befinden (PECHMANN, *B.* 12, 2125).

Anthrachinonchlorid $C_{14}H_8Cl_2O = C_6H_4\left\langle{CCl_2 \atop CO}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 100—120° erhitztes, o-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + 6Cl = C_{14}H_8Cl_2O + 4HCl$ (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1479). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 132—133°. Löslich in absolutem Alkohol, Eisessig, Ligroïn, Aether, Benzol. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sehr leicht in HCl und Anthrachinon und ebenso beim Erhitzen mit Alkohol. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 150—160° entsteht ein sehr beständiger Körper ($C_{14}H_8Cl_4$?), der bei 203—204° schmilzt und dessen Lösung in Ligroïn blau fluorescirt.

Dichloranthrachinon $C_{14}H_6Cl_2O_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Tetrachloranthracen mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 290); durch Erhitzen von Anthrachinon mit $SbCl_5$ auf 100° (DIEHL, *B.* 11, 179). — Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Alizarin.

Trichloranthrachinon $C_{14}H_5Cl_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Anthrachinon mit $SbCl_5$ auf 180° (DIEHL, *B.* 11, 180). — Krystalle. Schmelzp.: 284—290°. Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Nadeln. Löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Toluol, schwer in siedendem Benzol. Giebt beim Erhitzen mit Natron auf 200° Purpurin (?).

Tetrachloranthrachinon $C_{14}H_4Cl_4O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichloranthrachinon mit (6 Thln.) $SbCl_5$ auf 200—220°; beim Kochen von Hexachloranthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Nadeln. Schmelzp.: 320—330°. Leicht löslich in Toluol, CS_2, $CHCl_3$ und in siedendem Eisessig. Wird von heißem alkoholischem Kali nicht angegriffen.

Pentachlorantrachinon $C_{14}H_3Cl_5O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dichloranthrachinon mit (7—8 Thln.) $SbCl_5$ auf 250°; durch Behandeln von Heptachloranthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn und Nitrobenzol. Zerfällt beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 260—270° in CO_2, CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6.

Bromanthrachinone $C_{14}H_7BrO_2 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3Br$. 1. o-Bromantrachinon (das Brom bei 1). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Brom-o-Benzoylbenzoësäure mit (36 Thln.) Vitriolöl auf 180° (PECHMANN, *B.* 12, 2127). $C_6H_4Br.CO.C_6H_4.CO_2H = C_6H_3Br(CO)_2.C_6H_4 + H_2O$. — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 188°. Sublimirt leicht. Liefert beim Schmelzen mit Kali o-Oxyanthrachinon.

2. m-Bromantrachinon (das Brom bei 2). *Bildung.* Beim Behandeln von Tribromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 290). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol, ziemlich reichlich in heiſsem Benzol, kaum in kaltem. Liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin.

Dibromanthrachinone $C_{14}H_6Br_2O_2$. 1. α-Dibromantrachinon. Beim Erhitzen von Antrachinon mit Brom (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 289). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Anthrachinon mit $1^1/_2$—2 Thln. Brom und etwas Jod, im Rohr, auf 160°. Das mit Natron gewaschene Produkt wird aus Eisessig umkrystallisirt (DIEHL, *B.* 11, 181). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 236,5° (DIEHL); 145° (PERKIN, *Soc.* 37, 555). Destillirt fast unzersetzt. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform. Kali wirkt erst bei 200° ein und erzeugt dann Alizarin, neben Anthrapurpurin und etwas Flavopurpurin.

2. β-Dibromanthrachinon $C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2Br_2(Br : Br = 1 : 2 ?)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tetrabromanthracen mit $K_2Cr_2O_7$ und Salpetersäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 289) oder besser mit CrO_3 und viel Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 37, 555). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 174—175°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Etwas schwerer löslich als α-Dibromanthrachinon. Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 250° nur Alizarin.

Tribromanthrachinone $C_{14}H_5Br_3O_2$. 1. Aus Dibromanthrachinon. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit Brom und etwas Jod auf 250° oder durch Erhitzen von Antrachinon mit Bromjod auf 275° (DIEHL). — Kleine, schuppige Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und in heiſsem Benzol, wenig in Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Kali auf 140° Dibromoxyanthrachinon, bei 180° Bromalizarin und bei 200° Purpurin (DIEHL, *B.* 11, 183, 190).

2. Aus Pentabromanthracen. *Darstellung.* Durch Behandeln von Pentabromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (HAMMERSCHLAG, *B.* 10, 1213). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 365°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, ziemlich leicht in Xylol.

Tetrabromanthrachinone $C_{14}H_4Br_4O_2$. 1. Aus Anthrachinon. *Bildung.* Durch Erhitzen von Tribromanthrachinon (Schmelzp.: 186°) mit Brom auf 320° oder durch Behandeln von Hexabromanthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL, *B.* 11, 182). — Gelbe Schuppen (aus Toluol). Schmelzp.: 295—300°. Leicht löslich in Toluol, $CHCl_3$, CS_2 und Nitrobenzol. Liefert beim Erhitzen mit Natron auf 210° ein Trioxyanthrachinon.

2. Aus Hexabromanthracen. Nach HAMMERSCHLAG, (*B.* 10, 1213), soll bei der Oxydation von Hexabromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure ein Tetrabromanthrachinon entstehen, das bei 370° noch nicht schmilzt, in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist und aus CS_2 in kleinen, gelben Nadeln krystallisirt. Beim Schmelzen mit Natron soll es Alizarin liefern.

Pentabromanthrachinon $C_{14}H_3Br_5O_2$. *Darstellung.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Bromjod auf 350° oder besser durch Behandeln von Heptabromanthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt, ohne zu schmelzen, in gelben Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn; sehr wenig in siedendem Toluol. Liefert beim Erhitzen mit Aetzkali auf 200° Tetrabromoxy- und Tribromdioxyanthrachinon, bei 240—250° Tribromdioxy- und Dibromtrioxyanthrachinon (DIEHL, *B.* 11, 187).

α-Nitroanthrachinon $C_{14}H_7NO_4 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3(NO_2)$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,50) (PETERSEN, BOETTGER, *A.* 166, 147). — *Darstellung.* Durch Auflösen von Dibromanthracen in kaltgehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 978). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Sublimirt leicht. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, $CHCl_3$, Eisessig. Liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Anthracen und Anthrachinon. Mit Zinkstaub und Ammoniak erhält man bei 80° schmelzende Nadeln (Dihydroanthranol ?) (H. RÖMER, *B.* 15, 224). Wird von Natriumamalgam oder KHS zu Amidoanthrachinon reducirt.

Imidohydroxylanthrachinon (?) $C_{28}H_{16}N_2O_6 = C_{14}H_6(OH)O_2.NH.NH.C_{14}H_6(OH)O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitroanthrachinon mit (12—16 Thln.) Vitriolöl auf 200° (PETERSEN, BOETTGER). — Pfirsichblüthrothes Pulver; sublimirt in rosarothen feinen Nadeln, die bei 240° schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$

ɔl und Eisessig. Löst sich in Kali mit rothvioletter Farbe, beim Erwärmen der ɑg entweicht NH_3.

Dinitroanthrachinone $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. 1. *α*-Dinitroantrachinon. *Bildung.* Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 16 Thln. eines Gemisches aus gleichen Raum-en Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und Vitriolöl (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, bei längerem Kochen von Anthrachinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) TTGER, PETERSEN, *B.* 166, 154). — Blassgelbe, mikroskopische, monokline Krystalle $CHCl_3$). Backt bei 252° zusammen; Schmelzp.: 256—260° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, Sublimirt in höherer Temperatur unter starker Verkohlung. Fast unlöslich in ser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas mehr in $CHCl_3$. L von conc. Kalilauge nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit (10 Thln.) wässrigem noniak (auf 195°) entsteht wesentlich *α*-Diamidoanthrachinon und daneben ein nur in olöl löslicher und (in kleiner Menge) ein in Baryt löslicher Körper. Zinkstaub t, in Gegenwart von NH_3, heftig auf *α*-Dinitroanthrachinon ein und bildet erst Di-loanthrachinon und dann Diamidohydroanthrachinon (?) (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 211). a Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Diimidodioxyanthrachinon.

Diimidodioxyanthrachinon $C_{14}H_8N_2O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. nitroanthrachinon mit 16—18 Thln. Vitriolöl auf 200° (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 155). — Dunkelviolette, körnige Aggregate (aus Alkohol). Lässt sich durch Erhitzen Wasser auf 200° in Nadeln erhalten (LIEBERMANN, *B.* 4, 231). Verkohlt beim Er-n zum gröfsten Theile und liefert wenig eines violettrothen Sublimates. Etwas lös-in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, $CHCl_3$, schwerer in Benzol mit ichblüthrother Farbe. Löslich in Alkalien.

β-Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE's Reagenz). *Bildung.* Beim Behandeln Anthracen mit verd. Salpetersäure (FRITZSCHE, *Z.* 1869, 114; vrgl. ANDERSON, 22, 302). — *Darstellung.* In ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 500 ccm Salpeter-(spec. Gew. = 1,38—1,40) und 250 ccm Wasser trägt man 15 g Anthracen ein, telt bis alles Anthracen in eine flockige Masse verwandelt ist, und kocht dann bis keine n Dämpfe mehr entweichen. Man filtrirt siedend heifs und löst je 1 g des Niederschlages l kochenden Alkohols (von 95%). Aus der noch warmen Lösung scheidet sich Dinitro-achinon ab (FRITZSCHE). — Zur Reindarstellung eignet sich die Verbindung von Chrysen Dinitroanthrachinon. Man kocht dieselbe mit Eisessig und CrO_3, wobei das Chrysen zu säure oxydirt wird, das Dinitroanthrachinon aber unangegriffen bleibt (E. SCHMIDT, *J. pr.*), 263). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 280° (SCHMIDT). rer löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in siedendem sig. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt in nahezu farblosen Blätt-. Liefert beim Erhitzen mit Vitriolöl einen Körper $C_{14}H_8N_2O_4$. Zeichnet sich durch Fähigkeit aus mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Verbindungen einzugehen, welche h Farbe und Krystallform so charakterisirt sind, dass durch die Bildung dieser Ver-ungen viele Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit erkannt werden können (FRITZSCHE). d von $SnCl_2$ und Kalilauge in indifferentes Diamidoanthrachinon übergeführt, mit und HCl entsteht aber ein anderer, basischer Körper (SCHMIDT).

Dinitroanthrachinon-Stilben $C_{14}H_{12}.C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Orangerothe Blättchen ITZSCHE).

Dinitroanthrachinon-Anthracen $C_{14}H_{10}.C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auf-ı von 9 Thln. Anthracen und 10 Thln. Dinitroanthrachinon in 100 Thln. kochendem Toluol TZSCHE). — Violette, rhombische Blättchen.

Dinitroanthrachinon-Chrysen $C_{18}H_{12}.C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Man setzt zur rten Lösung von 40—50 g rohem (chrysenhaltigem) Anthracen in 5 l Alkohol (von 95%) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und erhitzt im Wasserbade. Die ausgeschiedenen Krystalle len mit Alkohol ausgekocht (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 250; vrgl. BOLLEY, TUCHSCHMIDT, *B.* 11). — Sehr feine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 294°. Löst sich, sogar bei Siedehitze, erst wenig in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, etwas leichter in siedendem ssig. Löst sich in Vitriolöl beim Erwärmen; durch Wasser wird aus der Lösung Dinitroanthrachinon gefällt, weil das Chrysen, als Sulfonsäure, in Lösung bleibt. der Lösung in rauchender Salpetersäure scheidet sich Dinitroanthrachinon aus. terlässt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Chrysen, indem Diamidoanthrachinon Lösung geht.

Verbindung $C_{14}H_8N_2O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von *β*-Dinitroanthrachinon mit iolöl auf 200° (SCHMIDT). — Schwarzes, glänzendes Pulver. Verkohlt beim Erhitzen e zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure carmoisinrother Farbe; leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

Bromnitroanthrachinon $C_{14}H_6Br(NO_2)O_2$. *Bildung.* Bei längerem **Kochen von**

1 Thl. Tetrabromanthracen mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 980). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 261°. Sublimirbar. Wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) zu α-Amidoanthrachinon reducirt.

Bromdinitroanthrachinon $C_{14}H_5Br(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Tribromanthracen in ein Gemisch von 2 Thln. rauchender Schwefelsäure und 3 Thln. rauchender Salpetersäure (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* 14, 1333). Die Lösung wird längere Zeit gekocht, dann in Wasser gegossen und der Niederschlag wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 213°. Nicht sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, C_6H_6 und Eisessig, weniger in Aether und Alkohol.

Dibromnitroanthrachinon $C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Tetrabromanthracen mit conc. Salpetersäure, ehe noch alles gelöst ist (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* 14, 1334; vrgl. *B.* 14, 980). — Sublimirt in feinen, gelben Nadeln. Schmelzp.: 245°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in heifsem Eisessig. Wird von Natriumamalgam quantitativ in α-Amidoanthrachinon übergeführt, mit $SnCl_2$ entsteht aber Dibromamidoanthrachinon. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Brom aus, und es entsteht ein phenolartiger Körper. Mit alkoholischem Ammoniak wird Tetrabromtetraimidoazoanthracen gebildet.

Dibromdinitroanthrachinon $C_{14}H_4Br_2(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von (1 Thl.) Tetrabromanthracen mit (10 Thln.) Salpeterschwefelsäure (2 Thle. rauchende Schwefelsäure, 3 Thle. rauchende Salpetersäure) (CLAUS, DIERNFELLNER). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 239°. Nicht sublimirbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in $CHCl_3$ und C_6H_6. Wird von Natriumamalgam schliefslich in α-Diamidoanthrachinon übergeführt. Mit $SnCl_2$ entsteht ein (aus Eisessig) in rothen Nadeln krystallisirender Körper (Dibromnitroamidoanthrachinon?), der von Natriumamalgam in α-Diamidoanthrachinon umgewandelt wird. Dibromdinitroanthrachinon giebt an Alkalien leicht Brom ab.

Tetrabromdinitroanthrachinon $C_{14}H_2Br_4(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Tetrabromanthracenbromid mit 15—20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 981). Daneben entsteht eine geringe Menge eines in Alkohol schwer löslichen Körpers. — Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 105°. Löslich in Aether, Benzol, Eisessig und leicht in Alkohol. Nicht sublimirbar. Wird von Natriumamalgam und Alkohol zu α-Diamidoanthrachinon reducirt.

Amidoanthrachinone $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3(NH_2)$. 1. α-Amidoanthrachinon. *Darstellung.* Durch Erwärmen von α-Nitroanthrachinon mit einer wässrigen Lösung von KHS (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 149); aus α-Nitroanthrachinon und Natriumamalgam (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 979). — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 256°. Sublimirt in rothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Nur spurenweise löslich in kochender, rauchender Salzsäure.

2. m-Amidoanthrachinon. *Bildung.* Beim Erhitzen von je 2 g anthrachinon-m-sulfonsaurem Ammoniak mit 25 ccm Ammoniak (von 25%) auf 190° (PERGER, *B.* 12, 1567; vrgl. BOURCART, *B.* 12, 1418; *Bl.* 33, 264). Das Acetylderivat entsteht beim Kochen von Acetylanthramin $C_{14}H_9.NH(C_2H_3O)$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 61). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 302° (P.). Sublimirt in kleinen, rothen Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Aether, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol. Die Lösungen fluoresciren nicht. Liefert mit HCl und H_2SO_4 krystallisirte Salze, die aber durch Wasser völlig zerlegt werden. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von m-Amidoanthrachinon scheiden sich braungelb Flocken aus, die beim Erwärmen mit Alkohol gelb werden, bei 238—240° schmelzen und beim Kochen mit Aethylnitrit Anthrachinon liefern. Von kochendem Wasser wird der gelbe Körper in m-Oxyanthrachinon übergeführt. Beim Behandeln von Amidoanthrachinon mit HJ (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor entsteht Anthramin $C_{14}H_9NH_2$ und eine andere Base, die sich leicht und ohne Fluorescenz in Alkohol löst und auch in Kalilauge löslich ist (Unterschied von Anthramin). Diese Base geht bei weiterem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Anthramin über (H. RÖMER, *B.* 15, 224). Auch beim Glühen von m-Amidoanthrachinon mit Zinkstaub entsteht Anthramin (BOURCART).

Acetylderivat $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{14}H_7O_2.NH(C_2H_3O)$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 257° (PERGER). Scheidet sich aus essigsaurer Lösung, wahrscheinlich als Essigsäureverbindung, in farblosen Nadeln ab, die bei 120° gelb werden und dann bei 263° schmelzen (LIEBERMANN). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Essigsäure und m-Amidoanthrachinon. Nicht sublimirbar. Löslich in Alkohol und Aether.

Diamidoanthrachinone $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$. 1. α-Diamidoanthr

lung. Beim Erhitzen von α-Dinitroanthrachinon mit conc. wässrigem Ammoniak ISCHER, *J. pr.* [2] 19, 211). — *Darstellung.* Durch Behandeln von α-Dinitro- it NaHS, Sn und HCl, oder mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür (BOETTGER, 160, 148). — Kleine, rothe Krystalle (aus Aether). Sublimirt in feinen, granat- mit grünem Flächenschein. Schmelzp.: 236°. Sehr wenig löslich in Wasser, in Alkohol, Aether und Aceton, etwas mehr in Essigäther, ziemlich leicht l Benzol, weniger in CS_2. Verbindet sich nicht mit Säuren. Liefert beim t Alkohol und salpetriger Säure Anthrachinon, und beim Behandeln mit ılpetriger Säure eine Azoverbindung $C_{14}H_8N_4O_4$. Beim Schmelzen mit Kali in (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 150); nach LIEBERMANN (*B.* 4, 231 und in der Kalischmelze ein von Alizarin verschiedener Körper.

idoanthrachinon. *Darstellung.* Durch Kochen von β-Dinitroanthrachinon schen Lösung von Zinnchlorür (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 266). — Rothbraunes nirt in langen, dunkelrothen Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Wenig sser, löst sich reichlich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol mit rother sich in conc. Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unver-

idoanthrachinon $C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2(NH_2)_2(NH_2:NH_2 = 1:2)$. *Bildung.* ım Erhitzen von 20 g Alizarin mit 160 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) $H_6(OH)_2O_2 + 2NH_3 = C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2H_2O$ (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 133). ı Indigo ähnliche, kupferglänzende Masse. Unlöslich in Ammoniak, löslich t blauer Farbe. Zerfällt bei längerem Kochen mit Kali in NH_3 und Amido- on. Fängt bei 130° an sich zu zersetzen; verkohlt bei stärkerem Erhitzen, miren. Liefert mit salpetriger Säure o-Oxyanthrachinon. Bildet mit Salz- braunrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die schon durch Wasser menten zerlegt wird.

midoanthrachinon $C_{14}H_7BrNO_2 = C_{14}H_6Br_2(NH_2)O_2$. *Bildung.* Beim en von Dibromnitroanthrachinon mit conc. Zinnchlorürlösung (CLAUS, DIERN- 14, 1334). — Sublimirt in rothen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 169—170°. slich in $CHCl_3$, C_6H_6, Eisessig u. s. w., am besten noch in Aetheralkohol; rdünnten Säuren. Wird von Natriumamalgam glatt zu α-Amidoanthrachinon

nthrachinonnitrat $C_{14}H_7N_3O_5 = C_{14}H_7N_2O_2.NO_3$. *Bildung.* Beim Durch- petriger Säure durch eine Lösung von α-Amidoanthrachinon in absolutem TGER, PETERSEN, *A.* 166, 150). — Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser, ı Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Oxyanthrachinon, Stickstoff und Salpetersäure.

ung $C_{14}H_8N_4O_4$ (Dinitrosoamidoanthrachinon oder Dioximido- on?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von ırachinon in Aether (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 151). — Bräunlich- er. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in Weingeist.

ung $C_{14}H_6N_6O_6$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine α-Diamidoanthrachinon in Chloroform (BOETTGER, PETERSEN). — Brauner fast unlöslich in Wasser, in Weingeist zum Theil löslich. Leicht veränderlich; m Stehen salpetrige Dämpfe.

hinon-m-Sulfonsäure $C_{14}H_8SO_5 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3.SO_3H$. *Bildung.* Ent- ler Disulfonsäure, beim Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 2—3 Thln. 250—260° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 131). Beim Erhitzen von o-Ben- e mit rauchender Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* 7, 805). Beim Behandeln nthrachinonsulfonsäure mit Aethylnitrit (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 218). — hr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzen mit Kali Oxyanthrachinon, dann Alizarin, und daneben Benzoë- techusäure $C_7H_6O_4$ und p-Oxybenzoësäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Anthacen- nthracenhydrür und Anthracenhydrürsulfonsäure $C_{14}H_{11}.SO_3H$ über. Wird Kochen mit Wasser und Natriumamalgam zu Anthracensulfonsäure reducirt. ntsteht auch beim Erwärmen von Anthrachinonsulfonsäure mit Zinkstaub k. Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 190° Amidoanthrachinon.

RAEBE, LIEBERMANN; LIEBERMANN, *A.* 212, 44. — $Na.C_{14}H_7SO_5 + H_2O$. n; in kaltem Wasser sehr wenig löslich (L.), unlöslich in Natronlauge und in a.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$ (L.). — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Sehr kleine Blättchen. Löst sich sehr ser. — Pb.$\bar{A}_2$ (bei 140°). Krystalle; schwer löslich in Wasser (PERGER).

$C_{14}H_7SO_4.Cl$. Gelbliche Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 193°. Fast

unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in Toluol und Eisessig. Wird von kaltem Wasser nicht angegriffen (HOUL, *B.* 13, 692). Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam (und Wasser) anthracenhydrürsulfonsaures Salz, neben wenig anthracensulfonsaurem Salz und Anthrachinon. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht fast nur Anthrachinon.

Amid $C_{14}H_9NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 261°. Fast unlöslich in Alkohol, Toluol, $CHCl_3$, CS_2 (HOUL).

Anilid $C_{20}H_{13}NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH(C_6H_5)$. Lange, braune Prismen. Schmelzp.: 193°. Löslich in Alkohol und Eisessig (HOUL).

Dimethylanilidsulfon $C_{22}H_{17}NSO_4 = C_{14}H_7O_2.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Chlorids $C_{14}H_7SO_4.Cl$ mit Dimethylanilin (HOUL). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 171°.

Anthrachinondisulfonsäuren $C_{14}H_6O_2(HSO_3)_2$. 1. α-Anthrachinondisulfonsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali erst in Anthraflavinsäure und dann in Flavopurpurin über (CARO, *B.* 9, 682).

2. β-Anthrachinondisulfonsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali erst in Isoanthraflavinsäure und dann in Anthrapurpurin über (CARO). Das Natronsalz liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° eine flockige Säure $C_{14}H_5(OH)(NH_2)O_2(HSO_3)$, die sich wenig in Wasser löst. Ihr Ammoniaksalz $NH_4.C_{14}H_8NSO_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus schwachem Alkohol in rothgelben, flachen Nadeln (BOURCART, *Bl.* 33, 264).

3. Anthrachinondisulfonsäure aus Anthrachinon. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 4—5 Thln. Vitriolöl auf 270—280° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 134), neben Phtalsäure (WEITH, BINDSCHEDLER, *B.* 7, 1106). Beim Erwärmen von Dichlor- oder Dibromanthracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 3, 63) oder von Dichloranthracendisulfonsäure, resp. Dibromanthracendisulfonsäure mit Vitriolöl (PERKIN, *A.* 158, 323). — Darstellung im Grofsen und Verarbeitung auf Alizarin u. s. w.: KOPP, *J.* 1878, 1189. Man erwärmt 1 Stunde lang gleiche Theile Anthrachinon und krystallisirte rauchende Schwefelsäure (mit 45% SO_3) auf 160°, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit Na_2CO_3. Aus der Lösung krystallisirt zunächst anthrachinonmonosulfonsaures Natrium, dann Glaubersalz und zuletzt anthrachinondisulfonsaures Salz.

Aus Anthrachinon und Schwefelsäure werden α- und β-Anthrachinondisulfonsäure gebildet. Die von GRAEBE und LIEBERMANN untersuchten Salze sind mit dem rohen Säuregemenge dargestellt. Beim Schmelzen mit Kali liefert „Anthrachinondisulfonsäure" Alizarin. — $Ba.C_{14}H_6S_2O_8$ (bei 150°). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Pb.Ā (bei 150°). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

4. χ-Anthrachinondisulfonsäure. *Darstellung.* Durch Kochen von α-anthracendisulfonsaurem Natrium mit roher Salpetersäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1288). — Giebt beim Schmelzen mit Kali Chrysazin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, dann Oxychrysazin und daneben m-Oxybenzoësäure und Salicylsäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 4H_2O$. Schwefelgelbe Prismen, schwer löslich in Wasser. Krystallisirt unverändert aus conc. Salpetersäure.

5. ϱ-Anthrachinondisulfonsäure. *Darstellung.* Durch Oxydation von β-Anthracendisulfonsäure (LIEBERMANN, DEHNST). — Liefert beim Schmelzen mit Kali Anthrarufin, dann Oxychrysazin und daneben m- und o-Oxybenzoësäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 5H_2O$. Schwach ledergelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

6. Anthrachinondisulfonsäure. Dem Isopurpurin entsprechend. Giebt beim Erhitzen mit conc. wässrigem Ammoniak auf 180° Amidooxyanthrachinonsulfonsäure (BOURCART, *B.* 12, 1419).

α-Diamidoanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2SO_5 = C_{14}H_5(NH_2)_2O_2(HSO_3)$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. α-Diamidoanthrachinon in 0,8—1 Thl. rauchender Schwefelsäure (mit 27—30% SO_3) und sofortiges Fällen der Lösung mit Wasser (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 215). — Rothbraune, krystallinische Masse. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol; löslich in Alkohol und Essigäther, schwieriger in Essigsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin und wenig Isopurpurin. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in Anthrachinonsulfonsäure über. — $Ba(C_{14}H_9N_2SO_5)_2$. Braune, in Wasser fast unlösliche Fällung. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Krystallen. — Das Bleisalz ist viel löslicher als das Barytsalz.

Diamidoanthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2S_2O_8 = C_{14}H_4(NH_2)_2O_2(HSO_3)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. α-Diamidoanthrachinon in 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (PERGER). — Liefert mit Aethylnitrit eine Anthrachinondisulfonsäure, welche beim Schmelzen mit Kali Flavopurpurin bildet.

Oxyanthrachinone $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3(OH)$. 1. o-Oxyanthrachinon (Erythrooxyanthrachinon). *Bildung.* Entsteht, neben m-Oxyanthrachinon, bei starkem Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl

[CO)$_2$O + C_6H_5.OH = $C_{14}H_8O_3$ + H_2O (BAEYER, CARO, *B.* 7, 969). Bei der Oxy-
n von Oxyhydroanthranol $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH(OH)}\rangle C_6H_3(OH)$ mit Braunstein und Schwefel-
(LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 611; 11, 1611). Beim Behandeln von o-Diamido-
achinon und von Amido-m-Oxyanthrachinon mit Aethylnitrit (PERGER, *J. pr.* [2]
47). Beim Erhitzen von β-Bromanthrachinon mit Kali auf 160° (PECHMANN, *B.* 12,
. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 190° (PECHMANN). Sublimirt in orangerothen
ln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Ammoniak und kohlensauren Alkalien, leicht
h in Natronlauge. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Bildet mit Baryt eine un-
he Verbindung, welche durch CO_2 zerlegt wird. Löst sich in Alkohol und Aether.
rt beim Schmelzen mit Kali Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxy-
— Absorptionsspektrum des in Vitriolöl gelösten o-Oxyanthrachinons: PECHMANN.

m-Oxyanthrachinon. *Bildung.* Beim Schmelzen von Anthrachinonsulfonsäure
von m-Bromanthrachinon mit Kali (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 141). Beim Be-
eln von α-Amidoanthrachinon (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 151) oder m-Amido-
rachinon (PERGER, *B.* 12, 1569) mit salpetriger Säure. Das Acetat entsteht beim Be-
eln von Anthrolacetat $C_2H_3O_2.C_{14}H_9$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, 212,
Entsteht, neben o-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäure-
drid und Phenol mit Vitriolöl (CARO, BAEYER, *B.* 7, 969). Beim Behandeln von
rinamid $C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$ mit Aethylnitrit (LIEBERMANN, *A.* 183, 208); beim Be-
eln von Alizarin mit alkalischer Zinnchlorürlösung (LIEBERMANN, FISCHER, *B.* 8,
— *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. anthrachinonsulfonsaures Natrium 3—4 Stunden
mit 5 Thln. 20-procentiger Natronlauge auf 155—165°, kocht die Lösung mit Salzsäure,
t und behandelt den Niederschlag mit Baryt, um Alizarin abzuscheiden. Die erkaltete
lösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag zweimal aus Alkohol umkrystallisirt
ERMANN, *A.* 212, 25). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 302°
BERMANN); 323° (CLAUS, *B.* 8, 531). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht
h in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen.
l von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt (LIEBERMANN, *A.* 183, 154). Löst sich leicht
H_3 mit rothgelber Farbe und bildet mit Baryt ein leicht lösliches Salz (Unterschied
Trennung von o-Oxyanthrachinon). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und
phor werden Anthrol $C_{14}H_9$.OH und wenig Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$ gebildet.
rt beim Behandeln mit Ammoniak und Zinkstaub Oxyanthranol $C_6H_4.(C_2H.OH)$.
(OH). — *Darstellung.* Das Kaliumsalz ist in Alkohol löslich (Trennung des m-Oxyanthra-
ns von Alizarin) (WILLGERODT, *J.* 1875, 450). $Ba(C_{14}H_7O_3)_2$ (bei 130°). *Darstellung.*
h Auflösen von m-Oxyanthrachinon in starkem Barytwasser (LIEBERMANN, *A.* 183, 156).
rystallinisch, roth. In Wasser sehr leicht löslich. Zersetzt sich schon beim Auswaschen
vollständig beim Behandeln mit CO_2. — Nach GRAEBE u. LIEBERMANN entsteht beim
en von Oxyanthrachinon mit $BaCO_3$ und Wasser ein gelbes Salz $Ba(C_{14}H_7O_3)_2 + H_2O$,
n kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich in Alkohol nicht löst.

Acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_7(C_2H_3O)O_3$. Kleine, verfilzte, gelbliche Nadeln (aus Alkohol).
nelzp.: 158—159° (LIEBERMANN).

Dibromoxyanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6HBr_2(OH)$ (Br : OH : Br =
: 3). *Bildung.* Bei 6—8 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Tetrabromphenolphtaleïn
20 Thln. Vitriolöl auf 150°. $(OH.C_6H_2Br_2)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO = OH.C_6H_3Br_2 + C_6H_4$
.$C_6HBr_2(OH)$ (BAEYER, *A.* 202, 136). — Feine gelbliche Nadeln (aus absolutem
hol). Schmelzp.: 207—208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit röthlich gelber
e, ohne Fluorescenz. Löslich in Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit
l_2 einen braunrothen Niederschlag. Liefert beim Erhitzen mit Natron auf 200°
rin.

Acetat $C_{14}H_5Br_2(C_2H_3O)O_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 189—190° (BAEYER).

Dinitrooxyanthrachinon $C_{14}H_6N_2O_7 = C_{14}H_5(OH)(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch
rmen von 1 Thl. Oxyanthrachinon mit 15 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) auf 60—70°
ON, *B.* 14, 464). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 268—270°. Schwer löslich in
m Wasser, Alkohol und Aether; leicht in Anilin mit braunrother Farbe. Die Salze
tallisiren meist in metallglänzenden Nadeln oder Blättchen. Liefert beim Kochen
einer Lösung von NaHS zwei Reduktionsprodukte, die sich durch Alkohol trennen
n. Das darin leichter lösliche wird von Alkalien mit blauer Farbe, das andere mit
tter Farbe gelöst. — $K.C_{14}H_5N_2O_7$. Rothe Blättchen; wird beim Erwärmen tief karmoisin-
Schwer löslich in Wasser. — $Mg(C_{14}H_5N_2O_7)_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln, sehr
t löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche, ockerfarbene Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.
e Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Amidooxyanthrachinone $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2(OH)(NH_2)$. **1. Amido-o-**

Oxyanthrachinon (β-Alizarinamid). Entsteht in kleiner Menge, neben Amido-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen von Alizarin mit wässrigem Ammoniak (spec. Gew. 0,915) auf 170—180° und beim Kochen von o-Diamidoanthrachinon mit wässrigen Alkali (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 139). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 150° sublimiren. Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkohol mit rothbrauner, in Aether i gelbbrauner Farbe. Wenig löslich in NH_3. Verändert sich nicht beim Kochen i Kalilauge; erst beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin. Die gleiche Spaltung erfo beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250°. — Die Salze sind wenig löslich; das violettbl Barytsalz ist in kaltem Wasser kaum löslich (Unterschied und Trennung des Amido Oxyanthrachinons vom Amido-m-Oxyanthrachinon).

Acetat $C_{16}H_{11}NO_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O)NO_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Ami o-Oxyanthrachinon mit Essigsäureanhydrid auf 120° (PERGER). — Kleine, braungelbe Nade Schmelzp.: 242°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schwer löslich in K lauge, mit rothvioletter Farbe. Giebt mit Barytwasser eine violettblaue, schwerlösli Fällung.

2. Amido-m-Oxyanthrachinon (α-Alizarinamid). *Bildung.* Beim Erhit von Alizarin mit conc. wässrigem Ammoniak auf 200°. $C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_9$ $+ H_2O$ (LIEBERMANN, *A.* 183, 206). Die ammoniakalische Lösung wird mit HCl ge und der Niederschlag durch wiederholtes Lösen in kaltem Barytwasser und Fällen HCl gereinigt. Man krystallisirt schliefslich aus Alkohol um. — Braune, metallgrünglän Nadeln (aus Alkohol). Löst sich in Alkohol mit brauner Farbe. Sehr beständig. Ze beim Schmelzen mit Kali nur langsam in NH_3 und Alizarin; dieselbe Zersetzung e beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250°. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alk sowie in Barytwasser mit violettrother Farbe. Liefert beim Behandeln mit Aethyl Oxyanthrachinon. — $Ba(C_{14}H_8NO_3)_2$. Unkrystallinisch, wird durch CO_2 zerlegt.

Acetat $C_{16}H_{11}NO_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O)NO_3$. Dunkelbraune Krystalle (aus Eis mussivgoldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Löslich in Alkalie braungelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar; wird beim Kochen mit Al verseift.

Tetranitroamidooxyanthrachinon — s. Hydrochrysamid S. 1742.

m-Oxyanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_6(OH)O_2(HSO_3)$. *Darstellung.* Dur hitzen von m-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 120° (PERGER, *J. pr.* [2] 18 — Krystallisirt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, un in Aether. Giebt beim Erhitzen mit Natron auf 190° Dioxyanthrachinonsulfonsä — Das Natriumsalz ist in Natron schwer löslich. — $Ba.C_{14}H_6SO_6$. *Darstellung.* Durch der Säure mit $BaCO_3$. — Gelbrothe Krystalle.

Eine Oxyanthrachinonsulfonsäure erhielten GRAEBE und LIEBERMANN Erhitzen von (roher) Anthrachinondisulfonsäure (aus Anthrachinon dargestellt) m bis die blaue Farbe der Schmelze anfing in Violett überzugehen (*A.* 160, 139). · freie Säure bildet gelbe Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, abe in Aether lösen. Giebt beim Schmelzen mit Kali Alizarin. Die neutralen Sal Alkalien und Erden sind blau, die sauren Salze gelbroth. — $Ba(C_{14}H_7SO_6)_2$. *stellung.* Durch Fällen der freien Säure mit $BaCl_2$. — Ziemlich leicht löslich in koc Wasser, weniger in kaltem und noch weniger in verdünnter Salzsäure; — $Ba.C_{14}H_6SO_6$. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Nach PERGER (*J pr.* [2] 18, 162) entstehen beim Schmelzen von α- und β-Anthra disulfonsäure mit Alkalien nicht Oxyanthrachinonsulfonsäuren, sondern 2 Dioxy chinonsulfonsäuren, die bei weiterem Schmelzen mit Kali in Anthrapurpurin, resp purpurin übergehen.

Amidooxyanthrachinonsulfonsäuren $C_{14}H_9NSO_6 = C_{14}H_5(NH_2)(OH)O_2($
1. Amido-o-Oxyanthrachinonsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 115° (PERGER, *J. pr.* [2] 1 — Metallgrünglänzende Nadeln. Löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. U in Aether. Sehr beständig. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in o-Oxyanthra sulfonsäure über.

2. Amido-m-Oxyanthrachinonsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärm Amido-m-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 130° (PERGER, [2] 18, 182). — Kleine ziegelrothe Krystalldrusen (aus Alkohol). Unlöslich in löslich in Alkalien mit violettter Farbe. Liefert mit Aethylnitrit Oxyanthra sulfonsäure.

Nach BOURCART (*B.* 12, 1419) entsteht beim Erhitzen von Anthrachinon säure (dem Isopurpurin entsprechend) mit conc. wässrigem Ammoniak auf 1 Amidooxyanthrachinonsulfonsäure. — Blassviolette Flocken. — $NH_4.C_{14}H_8NSO_6 +$

Dioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(OH)_2O_2$. 10 isomere Formen möglich.

(1, 2) Dioxyanthrachinon (Alizarin) $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. *Vorkommen.* Im ...p; in der Wurzelrinde von Morinda citrifolia (ANDERSON, *J.* 1847/48, 749; STEN-...E, *J.* 1864, 543; vrgl. dagegen STEIN, *Z.* 1866, 342). — *Bildung.* Beim Kochen ...Ruberythrinsäure mit Säuren oder Alkalien oder auch bei der Gährung derselben. ...O_{11} = $C_{14}H_8O_4$ + $C_6H_{12}O_6$ (Glukose) + H_2O (ROCHLEDER, *B.* 3, 295). Beim ...elzen von Dichloranthrachinon, Dibromanthrachinon oder Anthrachinondisulfonsäure Kali oder Natron (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 300 und *B.* 3, 359). Durch ...tzen von Nitroanthrachinon mit Kali (MEISTER, LUCIUS, BRÜNING, *J.* 1873, 1122). ... Erhitzen eines Gemenges von Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl 140°. $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_4 + H_2O$ (BAEYER, CARO, *B.* 7, 972). ... Behandeln von Rufigallussäure $C_{14}H_2(OH)_6O_2$ mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* ...56). — Darstellung im Grofsen: KOPP, *J.* 1878, 1189. — Reinigung des käuf-...en Alizarins. Man löst das Alizarin in überschüssiger, verdünnter Natronlauge und fällt ...filtrirte Lösung mit CO_2, wobei das meiste beigemengte Isopurpurin gelöst bleibt. Man filtrirt ...ld $^2/_3$ des angewandten Farbstoffes gefällt sind (als saures Natriumsalz), zerlegt den Nieder-...ag mit HCl, löst ihn dann wieder in Natronlauge und leitet in die Lösung CO_2 bis wieder ...des Farbstoffes ausgefällt sind. Die Behandlung mit Natron und CO_2 wird ein drittes Mal ...derholt und dann das freie Alizarin mit Barytwasser ausgekocht, solange dieses noch gefärbt .... Hierdurch werden Oxyanthrachinon und Anthraflavinsäuren entfernt. Das Baryumsalz ...legt man endlich durch Säuren (LIEBERMANN, *A.* 183, 206). Das Alizarin kann durch ...limation oder durch Auflösen in Alkohol in Krystallen erhalten werden.

Nachweis von Alizarin (neben Flavopurpurin und Anthrapurpurin) *durch ...blimation* (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Bei 110° sublimirt nur Alizarin, bei 160° ...avopurpurin, bei 170° Anthrapurpurin. Auf diese Weise kann auch das Alizarin quan-...tiv bestimmt werden. Man erhitzt das rohe Alizarin auf 140°; der Gewichtsverlust ...iebt die Menge Alizarin.

Nachweis von Alizarin durch die Absorptionsspektren seiner Lösungen: ...NDT, *B.* 6, 511; LEPEL, *B.* 11, 1150; VOGEL, *B.* 11, 1368.

Rothe Nadeln. Schmelzp.: 289—290° (CLAUS, *B.* 8, 531). Sublimirt in orange-...benen Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0,034 Thle. und bei 250° 3,16 Thle. ...izarin (SCHÜTZENBERGER, PLESSY, *J.* 1856, 633). Leicht löslich in Alkohol und Aether; ...lich in CS_2. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Liefert bei der Oxydation ...t Salpetersäure Phtalsäure; mit salpetriger Säure entsteht Anthrachinon (NIENHAUS, ... 8, 774). Beim Schmelzen mit Kali werden Benzoësäure und Protokatechusäure ...$H_3(OH)_2O_4$ gebildet (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1293). Beim Glühen mit Zink-...ub resultirt Anthracen (GRAEBE, LIEBERMANN) und beim Erhitzen mit Alkali und ...nkstaub Desoxyalizarin $C_{14}H_8(OH)_2O$ (S. 1399). Liefert beim Erhitzen mit alkalischer ...nchlorürlösung eine kleine Menge m-Oxyanthrachinon (LIEBERMANN, FISCHER, *B.* 8, ...6). — Schwache zweibasische Säure. — Salze: SCHUNCK, *A.* 66, 187; WOLFF, ...RECKER, *A.* 75, 8.

$Ca.C_{14}H_6O_4 + H_2O$. Fällt beim Mischen einer ammoniakalischen Alizarinlösung mit $CaCl_2$ ... purpurfarbiger Niederschlag aus (SCH.). — $Ba.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). Blauer Niederschlag ...CH.; W., ST.). — $Pb.\bar{A}$. Violettbrauner Niederschlag (DEBUS, *A.* 66, 357).

Alizarinhydrat $C_{14}H_8O_4 + 3H_2O$. Unter besondern Verhältnissen krystallisirt das ...lizarin in dem mussivgoldähnlichen Schuppen mit $3H_2O$ (SCHUNCK). Die Krystalle ...rlieren bei 100° das Krystallwasser. GRAEBE u. LIEBERMANN vermochten das Hydrat ...cht darzustellen.

Methyläther $C_{15}H_{10}O_4 = C_{14}H_6(OCH_3)(OH)O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von ...izarin mit KOH, $CH_3.J$ und Holzgeist, im Rohr (SCHUNCK, *J.* 1874, 446). — Röthlichgelbe ...adeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus Natriumalizarin und ...äthyl bei 120° [SCHÜTZENBERGER, die Farbstoffe (Berlin, 1870) 2, 114). — Hellgelb.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Alizarin und Essigsäure-...hydrid bei 160° (PERKIN, *J.* 1873, 447). — Blassgelbe, flache Nadeln oder Blätter (aus ...kohol). Schmelzp.: 160° (P.); 179—183° (BAEYER, *B.* 9, 1232).

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = C_{14}H_6O_2(C_7H_5O_2)_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (SCHÜTZEN-...RGER).

Chloralizarin $C_{14}H_7ClO_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine, mit etwas ... versetzte, Auflösung von Alizarin in CS_2 (DIEHL, *B.* 11, 187). — Gelbe Krystalle (aus ...essig). Schmelzp.: 244—248°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in rothen ...adeln. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem; löslich in Alkohol, ...ther, Benzol. Löst sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe. Giebt mit Kalk- und ...rytwasser violette Niederschläge.

Dichloralizarin $C_{14}H_6Cl_2O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Alizarin mit S auf 100° (DIEHL). — Orangerothe, schuppige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 205–
Sublimirt in orangerothen Spiefsen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alk Aether, Benzol u. s. w. Die Lösung in Alkalien ist roth. Giebt mit Kalk und B rothviolette Fällungen, die in heifsem Wasser etwas löslich sind.

Tetrachloralizarin $C_{14}H_4Cl_4O_4$. *Darstellung.* Aus Alizarin und $SbCl_5$ bei (DIEHL). — Rothbraunes Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). Beginnt bei 200 schmelzen; verkohlt bei höherer Temperatur fast gänzlich. Unlöslich in Wasser; l löslich in Eisessig, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und heifsem Alkohol. Löst sich in Natrol mit brauner Farbe. Zerfällt beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 230° in Perchlorbenzol, C_2Cl_6 und CCl_4.

Bromalizarin $C_{14}H_7BrO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6HBr(OH)_2$ 1. Aus Alizarin. *Darstell.* Durch Erhitzen von 3 Thln. Alizarin mit 2,5 Thln. Brom und etwas CS_2 auf 180– (PERKIN, *J.* 1874, 485; STENHOUSE, *A.* 130, 343). — Orangefarbene Nadeln (aus Eis Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Alkalie derselben Farbe wie Alizarin. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Oxalsäure Phtalsäure.

Diacetat $C_{18}H_{11}BrO_6 = C_{14}H_5BrO_2(C_2H_3O_2)_2$. Blassgelbe Nadeln. Mäfsig in Benzol und Eisessig, wenig in Alkohol und Aether (PERKIN).

2. Aus Tribromanthrachinon. (Identisch mit dem Bromalizarin aus Aliz *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribromanthrachinon mit Kali auf 180° (DIEHL, 190). — Kleine, rothbraune Schuppen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°. löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Dibromalizarin $C_{14}H_6Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Alizarin m und etwas Jod auf 100° (DIEHL). — Braungelbe Warzen (aus Eisessig). Sch 168—170°. Sublimirt, unter partieller Verkohlung, in kleinen braunrothen Schwer löslich in Alkohol und kochendem Wasser, leicht in Eisessig, $CHCl_3$, CS_2 sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser rot lösliche Niederschläge.

Tetrabromalizarin $C_{14}H_4Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Aliz Brom und etwas Jod auf 180° (DIEHL). — Krystallkörner (aus Eisessig). Fast unl Wasser und Alkohol; löslich in Eisessig und Alkalien mit rothbrauner Farbe mit Kalk- und Barytwasser braunrothe Niederschläge. Liefert beim Erhitzen mi jod auf 250° CO_2, CBr_4 und Pentabrombenzol C_6HBr_5.

Nitroalizarine $C_{14}H_7(NO_2)O_4$. 1. α-Nitroalizarin. *Bildung.* Beim von Alizarindiacetat in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (PERKIN, *J.* 1877, Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 194—196° (SCHUNCK, I *B.* 12, 587). In Alkohol und Eisessig schwerer löslich als β-Nitroalizarin. Löst Kalilauge mit blauvioletter Farbe. Sublimirt unter starker Verkohlung. Liefe Erwärmen mit Vitriolöl Purpurin. Wird von HNO_3 zu Phtalsäure oxydirt (CARO, 353). — Das Calciumsalz ist rothviolett und unlöslich in Wasser. — Das Ba salz ist blauviolett, unlöslich.

2. β-Nitroalizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(NO_2)(OH)_2(OH:OH:NO_2 = 1:2:3)$. B Beim Behandeln von Alizarin mit salpetriger Säure (ROSENSTIEHL, *Bl.* 26, 63) Salpetersäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 584). Beim Kochen von Dinitro-m-Ox chinon mit Natronlauge von 20% (SIMON, *B.* 15, 692). — *Darstellung.* Man 1 Thl. Alizarin in 10 Thln. Eisessig und trägt allmählich 0,7 Thle. Salpetersäure (von 4 Ist im Niederschlage nicht mehr Alizarin (durch das Spektrum) nachzuweisen, so filt löst den Niederschlag in überschüssiger, warmer, verdünnter Kalilauge, zerlegt das scheidende Kaliumsalz durch HCl und krystallisirt das Nitroalizarin aus Eisessig um (S ROEMER). — Bei der Darstellung im Grofsen unterwirft man Alizarin, frei Ligroïn gelöst, der Wirkung salpetriger Dämpfe und behandelt dann das Produkt mit (HOPP, *J.* 1878, 1190). — Wird als Alizarinorange in den Handel gebracht. — orangegelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 244° (SCH., R limirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Blättchen. Etwas löslich in Wasse in $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe; das Natronsalz ist in überschüssiger Natronlauge. Das Kalksalz ist violettroth, unlöslich in Wa wird nicht durch CO_2 zerlegt (Unterschied von Alizarinkalk). Liefert beim Erhi Glycerin und Schwefelsäure Alizarinblau. Verhalten gegen Rohrzucker und V BRUNNER, *B.* 15, 178.

Diacetat $C_{18}H_{11}NO_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O_2)_2(NO_2)O_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Schmelzp.: 218°. Zersetzt sich im rohen Zustande beim Umkrystallisiren aus oder Essigsäure (SCH., R.).

Nitrooxyalizarin $C_{14}H_7(NO_2)O_5$. *Bildung.* Alizarin löst sich leicht in kalter [..]ender Salpetersäure; die Lösung scheidet nach kurzer Zeit einen gelben kry[..]nischen, sehr beständigen Niederschlag ab. Derselbe löst sich in warmem Wasser; [..]er Lösung fällt, nach kurzem Kochen, Nitrooxyalizarin aus (STRECKER, *Z.* 1868, 264). [..]othes Krystallpulver. Löslich in Alkohol, Kalilauge (mit johannisbeerrother Farbe), [..]chender Alaunlösung (mit hellrother Farbe). Reichlich löslich in heißem Aether. [..].$C_{14}H_5NO_7$. Wird durch Fällen mit alkoholischem Kali in dunkelbraunrothen Flocken erhalten.

Alizarinblau $C_{17}H_9NO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6(OH)_2.\langle{}^{CH:CH}_{N:CH}$. *Bildung.* Beim Erwärmen [..]-Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure. $C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_5(OH)_3 = C_{17}H_9NO_4$ [..]$H_2O + O_2$ (PRUD'HOMME *Bl.* 28, 62; GRAEBE, *A.* 201, 333). — *Darstellung.* Man erwärmt [..]e 1 Thl. Nitroalizarin, mit $1^1/_2$ Thln. Glycerin (spec. Gew. = 1,262) und 5 Thln. Vitriolöl, gießt [..]Produkt in Wasser und kocht den abfiltrirten Niederschlag wiederholt mit sehr verdünnter [..]efelsäure aus. Aus den sauren Niederschlägen scheidet sich, beim Erkalten, braunes, [..]efelsaures Alizarinblau ab, das man mit Wasser wäscht und dann mit soviel Borax und [..] Wasser vermischt, bis die Lösung violettbraun wird. Das hierdurch gefällte borsaure [..]arinblau zerlegt man durch HCl und krystallisirt endlich das freie Blau wiederholt aus [..]ol um (AUERBACH, *Soc.* 35, 800). — Darstellung im Großen: HOPP, *J.* 1878, 1190; [..]CH, BINDSCHEDLER, *J.* 1878, 1191. — Alizarinblau kommt in Teigform (mit 10 % Farb-[..]) in den Handel. Es wird anstatt des Indigos in der Kattundruckerei benutzt, unter An[..]dung einer Beize von Chromacetat. Die Farbe ist widerstandsfähiger als Indigo. — Dunkle, [..]mlich violette Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 270°. Sublimirt in Nadeln. Der [..]mpf ist orangeroth. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether, ziem[..]löslich in heißem Benzol. Löst sich in NH_3 mit blauer Farbe. Aetzkali und Aetz[..]ron geben blaue Lösungen, die bei Ueberschuss von Alkali grün werden. Wird von [..]dationsmitteln leicht angegriffen; mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure. Diese Säure [..]st sich auch beim Behandeln einer heißen alkoholischen Lösung von Alizarinblau [..] salpetriger Säure oder beim Erhitzen von Alizarinblau mit Vitriolöl auf 230°. [..]luktionsmittel (Zinkstaub und Natronlauge, HJ und Phosphor) bewirken die Bil[..]g eines Reduktionsproduktes, das an der Luft wieder in Alizarinblau übergeht. [..]m Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N$. Verbindet sich mit [..]uren und Basen. — Absorptionsspektrum des Alizarinblaus: VOGEL, *B.* 11, 1371. [..] Lösung von Alizarinblau in ammoniakhaltigem Alkohol zeigt drei Absorptions[..]ifen, von denen der schwächste sich auf der FRAUNHOFER'schen Linie D befindet, [..] zweite zwischen d und C und der dritte an der äußersten Grenze des Roth befind[..] und nur bei intensivem Lampenlicht wahrnehmbar ist. — $C_{17}H_9NO_4.HCl$. *Dar[..]llung.* Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine heiße Benzollösung von Alizarin[..]u (GRAEBE). — Rother, mikrokrystallinischer Niederschlag. Wird durch kaltes Wasser völlig [..] seine Compenenten zerlegt. — Das Sulfat bildet rothe Nadeln. — Acetat $C_{17}H_9NO_4.C_2H_4O_2$. [..]e Blättchen (AUERBACH). — Pikrat $C_{17}H_9NO_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, dunkelorangerothe [..]men (aus Benzol), Schmelzp.: 245°. Wird durch Wasser leicht und vollständig zerlegt (G.). $Ba.C_{14}H_7NO_4.BaO + {}^1/_2H_2O$. Grünlich blauer Niederschlag.

Diacetat $C_{21}H_{13}NO_6 = C_{17}H_7(C_2H_3O)_2NO_4$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 224,5°. [..]setzt sich theilweise beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig (AUERBACH).

Dibenzoat $C_{31}H_{17}NO_6 = C_{17}H_7(C_7H_5O)_2NO_4$. Rothe Prismen, mit grünem Metall[..]ex (aus Benzol). Schmelzp.: 244°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol [..]AEBE).

Alizarinblauamid $C_{17}H_{10}N_2O_3 = C_{17}H_7NO_2(OH)(NH_2)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen [..] Alizarinblau mit conc. wässrigem Ammoniak auf 200° (GRAEBE). — Dunkelblaue Nadeln [..]s Benzol). Schmelzp.: 255°. Schwer löslich in kaltem Benzol, wenig in Aether, sehr [..]ig in Alkohol. Löst sich nicht in kochenden Alkalien. Wird beim Kochen mit [..]dünnter Schwefelsäure in NH_3 und Alizarinblau zerlegt.

Amidoalizarine $C_{14}H_7(NH_2)O_4$. 1. α-Amidoalizarin. *Bildung.* Beim Behandeln [..]er alkalischen Lösung von α-Nitroalizarin mit Natriumalgam (PERKIN, *J.* 1877, 586). Schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol). Löst sich in Alkohol und [..]alien mit carmoisinrother Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt bei D und E Absorp[..]ionsstreifen.

2. β-Amidoalizarin. *Darstellung.* Durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von [..]itroalizarin in verdünntem Ammoniak (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 588). — Tiefrothe, metall[..]glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt, unter theilweiser [..]rkohlung, in rothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und in Salzsäure. Löslich in [..]li mit blauer und in Ammoniak oder Soda mit brauner Farbe. Die Lösung in Kali [..]gt keine Absorptionsbänder.

Alizarinsulfonsäuren $C_{14}H_7(HSO_3)O_4$. 1. Säure $C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_2(HSO_3)$ (?).

Bildung. Entsteht, neben einer kleiner Menge der isomeren Alizarinpurpursulfon... beim Erwärmen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140° (Pe... *pr.* [2] 18, 174; vrgl. GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 144). — Orangegelbe Kr... leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der Ox... mit verd. HNO_3 Phtalsäure. Die Salze der Erden und schweren Metalle sind ... löslich in Wasser. Die freie Säure und die einbasischen Salze $Me'.C_{14}H_7SO_7$ geben ... Erhitzen Alizarin aber nicht beim Schmelzen mit Kali. Die Salze $Me.C_{14}H_7SO$ ... gelb. Die zweibasischen Salze $Me_2.C_{14}H_6SO_7$ geben — das Ammoniaksalz ausgen... — beim Erhitzen kein Alizarin. Von den zweibasischen Salzen sind die Alk... rothviolett und jene der Erden rothgelb. Die dreibasischen Salze $Me_3.C_{14}H_5SO$ ... violett und am löslichsten. Sie geben beim Erhitzen kein Alizarin (GRAEBE, *B.* 1... — $Na.C_{14}H_7SO_7 + H_2O$ (G.).

2. Alizarinpurpursulfonsäure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, ... Alizarinsulfonsäure, beim Erwärmen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure (P... *J. pr.* [2] 18, 174). Man trennt die beiden Sulfonsäuren durch Alkohol, in welc... Alizarinpurpursulfonsäure viel schwerer löslich ist. — Gelbe Kryställchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Löst sich in NH_3 mit ... farbe; giebt mit Barytwasser eine blaue Fällung. Liefert beim Schmelzen ... Purpurin.

Ammoniakderivate des Alizarins. Beim Erhitzen von Alizarin mit ... Ammoniak auf 180° entsteht Amido-m-Oxyanthrachinon, neben wenig Amido-o-O... chinon. Bei Anwendung gröfserer Mengen Ammoniak bildet sich o-Diamidoant... und bei Anwendung kleiner Mengen Ammoniak entstehen imidartige Körper ... *J. pr.* [2] 18, 131).

1. **Dianthrachinonamidoimid** $C_{28}H_{17}N_3O_4 = NH[C_{14}H_6(NH_2)O_2]_2$. *Bildu...* erhitzt 30 g Alizarin mit 500 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) 10 Stunden ... 180° (PERGER). $2C_{14}H_8O_4 + 3NH_3 = C_{28}H_{17}N_3O_4 + 4H_2O$. — Kleine, dunkle ... mit grünem Metallglanz. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Ammoniak. L... Vitriolöl mit brauner Farbe und wird daraus durch Wasser in braunen Flock... Wird durch rauchende Salzsäure und beim Schmelzen mit Kali nicht verände...

2. **Alizarinimid** $C_{14}H_7NO_3 = C_{14}H_6\langle{}^{NH}_{O_2}$. *Bildung.* Beim Erhitzen vo... paste mit Ammoniak auf 150° scheidet sich das Ammoniaksalz des Alizari... $C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_7NO_3 + 2H_2O$ (LIEBERMANN, *A.* 183, 209). — Das frei... imid, durch Kochen des Ammoniaksalzes mit HCl und Alkohol dargestellt, ... in braunen Nadeln. — $NH_3.C_{14}H_7NO_3$. Rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Unlös... dünntem Ammoniak; löst sich in Alkohol mit violetter Farbe. Wenig löslich in kalten Alkalien, entwickelt aber beim Kochen damit NH_3.

2. Isoalizarin. Findet sich, neben wenig eines Körpers $C_{15}H_{10}O_4$, neben ... zarin und dem Körper $C_{29}H_{20}O_8$, in mit Säuren behandeltem Krapp (ROCHLE... 292). Diese vier Körper unterscheiden sich vom Alizarin durch ihre Löslichkeit in B...

Isoalizarin löst sich in Barytwasser mit rother, in Natronlauge mit ... Farbe. Seine Farbe liegt zwischen der des Alizarins und Purpurins. Es färt... beizte Zeuge. — Der Körper $C_{15}H_{10}O_4$ gleicht ganz dem Isoalizarin. — Hyd... $C_{28}H_{18}O_8$ ist etwas heller gelb als Isoalizarin. — Der Körper $C_{29}H_{20}O_8$ verli... $1H_2O$; er löst sich unzersetzt in siedender Eisenchloridlösung mit dunkelbra... und fällt beim Erkalten, zum Theil, in hellgelben Flocken aus.

3. m-Dioxyanthrachinon (Purpuroxanthin) $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$(... 1:3). *Vorkommen.* Im rohen, aus Krapp bereiteten Purpurin (SCHÜTZENBER... FERT, *Bl.* 4, 12). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpurin $C_{14}H_5(OH)_3O_2$ mit J... und Wasser, oder bequemer durch Kochen von Purpurin mit Natron und ... (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT); beim Erwärmen einer alkalischen Purpurin... gewöhnlichem Phosphor (ROSENSTIEHL, *J.* 1874, 487; *A. ch.* (5) 18, 224). Durch ... von Purpurinamid $C_{14}H_9NO_4$ mit Aethylnitrit (LIEBERMANN, *A.* 183, 213). ... xanthincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Purpuroxanthin ... ROEMER, *B.* 10, 172). — *Darstellung.* Man löst Purpurin in überschüssiger, koche... lauge (von 10%) und setzt so lange $SnCl_2$ hinzu, bis die Lösung gelb gefärbt ersc... fällt man mit HCl, wäscht den Niederschlag mit starker Salzsäure, löst ihn hiera... wasser, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol ... MANN). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Sublimirt in gelbroth... Schmelzp.: 262—263° (PLATH, *B.* 9, 1204). Leicht löslich in Alkohol, Benzol ... säure. Löst sich in siedender Alaunlösung, scheidet sich beim Erkalten fast v... ab. Die Alkalisalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser; das Calcium- un...

:l schwer löslich in Wasser mit orangegelber Farbe. Wird von Salpetersäure zu ıre oxydirt. Geht beim Kochen mit Kali an der Luft in Purpurin über. Wird ›chen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Hydropurpuroxanthin reducirt; bei Einwirkung von HJ entstehen Anthracen und Anthracenhydrür. Auch beim mit Zinkstaub entsteht Anthracen. — $Ca.C_{14}H_6O_4$. Dunkle, rothbraune Nadeln

sigsäurepurpuroxanthin $3C_{14}H_8O_4.2C_2H_4O_2$. Lange, schmale, rechtwinkelige Prismen essig) (PLATH, *B.* 10, 615).

nethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = (CH_3)_2.C_{14}H_6O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Purthin mit KOH und CH_3J auf 120° (PLATH, *B.* 9, 1204). — Kleine hellgelbe Nadeln sessig). Schmelzp.: 178—180°.

äthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{14}H_6O_4$. Nadeln, leicht löslich in Alkohol und ;. Schmelzp.: 170° (PLATH).

acetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 183—184° ıMANN, *A.* 183, 215).

brompurpuroxanthin $C_{14}H_6Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Purpuro. mit Brom in der Kälte (PLATH, *B.* 9, 1205). — Orangefarbene Nadeln (aus ;). Schmelzp.: 227—230°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Liefert rwärmen mit Vitriolöl Brompurpurin. — $(NH_4)_2.C_{14}H_4Br_2O_4$. Kleine, rothe, metallle Nadeln.

nitropurpuroxanthin $C_{14}H_6(NO_2)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Purpuromit kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (PLATH). — Hellrothe Nädelchen (aus ;). Schmelzp.: 249—250°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und ;. — $NH_4.C_{14}H_5(NO_2)_2O_4$. Hellgelbe, seideglänzende Nadeln. — $Ba.C_{14}H_4(NO_2)_2O_4$. rothe Nadeln (aus Wasser).

ı isomeres (?) Dinitropurpuroxanthin entsteht beim Einleiten von salpetriger in eine Lösung von Purpuroxanthin in Vitriolöl (PLATH). Es krystallisirt aus ; in stahlblauen Nadeln. Schmelzp.: 249°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, und Essigsäure. Liefert ein schön krystallisirtes Barytsalz.

nidopurpuroxanthin $C_{14}H_7(NH_2)O_4$ — siehe Purpurinamid S. 1745.

ırpuroxanthinamid (Amidooxyanthrachinon) $C_{14}H_9NO_3 = C_{14}H_6(NH_2)$ .. *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpuroxanthin mit wässrigem Ammoniak auf ıEBERMANN, *A.* 183, 217). Man fällt das Produkt mit HCl und reinigt den Niedervom beigemengten Purpuroxanthin durch wiederholtes Lösen in überschüssigem asser und Fällen mit Säure. — Braune, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol).

ydropurpuroxanthin $C_{14}H_{10}O_4$. *Darstellung.* Man kocht ½ Stunde lang 1 Thl. ıxanthin mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas weifsem Phosphor sTIEHL, *A. ch.* [5] 18, 230). — Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Aether. Löst it brauner Farbe in kaustischen Alkalien; die Lösung oxydirt sich rasch an der ıd hält dann Purpuroxanthin.

Dioxyanthrachinon (Chinizarin) $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2(OH:OH = 1:4)$. *Bil-* Beim Erhitzen eines Gemenges von Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid (GRIMM, *B.* oder von p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (BAEYER, CARO, 52). $C_6H_4Cl.OH + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_4 + HCl$. Bei längerem Erhitzen von in $C_{14}H_5(OH)_3O_4$ auf 300° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). — *Darstellung.* Man einige Stunden lang auf 200—210° ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen p-Chlorphenol talsäureanhydrid mit dem zehnfachen Gewicht des p-Chlorphenols an Vitriolöl. Man fällt n 2—3fachen Volumen Wasser, filtrirt nach 24 Stunden den Niederschlag ab und bringt ' poröse Thonplatten. Durch heifses Wasser wird dem Niederschlage dann Phtalsäure ı, dann wird er wiederholt in NaOH gelöst und durch HCl gefällt und hierauf einige us Alkohol umkrystallisirt. Um beigemengtes Purpurin zu entfernen, wäscht man das rin mit kalter Sodalösung, so lange diese sich noch roth färbt und krystallisirt es endlich uol um (LIEBERMANN, *A.* 212, 11). — Statt des p-Chlorphenols wendet man bequemer ıinon an. — Gelbrothe Blättchen (aus Aether); tiefrothe Nadeln (aus Alkohol enzol). Schmelzp.: 192—193° (GRIMM). Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, eln; das sublimirte Chinizarin schmilzt bei 194—195°. Leicht löslich in Benzol. ösungen in Aether und Vitriolöl sind ausgezeichnet durch eine grüngelbe Fluores- Löst sich in Alkalien mit blauer Farbe; das Barytsalz ist blauviolett. Wird aus ung in Kali durch CO_2 gefällt (Unterschied und Trennung von Alizarin) (SCHUNCK, R, *B.* 10, 555). Liefert beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure auf urpurin (BAEYER, CARO) und beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Giebt beim ı mit schwacher Jodwasserstoffsäure und Phosphor Chinizarinhydrür $C_{14}H_{10}O_4$; bei r Einwirkung von HJ entstehen Chinizarol $C_{14}H_{12}O_3$ und endlich Oxyhydro-

anthranol $C_6H_4(C_2H_3.OH).C_6H_3(OH)$ (S. 1398). Geht beim Schmelzen mit Kali in Oxychrysazin $C_{14}H_8O_5$ über. — Absorptionsspektra der Lösungen von Chinizarin: KRÜSS, *B.* 6, 511.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe Säulchen. Schmelzp.: 200° (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 8, 1647).

Chinizarinsulfonsäure $C_{14}H_8SO_7 = (OH)_2.C_{14}H_5O_2.SO_3H$. *Bildung.* Wurde bei einer Darstellung von Chinizarin, aus Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid, als Nebenprodukt erhalten (LIEBERMANN). Sie entsteht nicht aus Chinizarin und H_2SO_4, also wahrscheinlich aus Hydrochinonsulfonsäure und Phtalsäureanhydrid. — $Na.C_{14}H_7SO_7$. Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzlösungen und in Alkohol. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali tiefblau; sie giebt mit Barythydrat und Bleiessig gefärbte Niederschläge. Färbt nicht Beizen.

Reduktionsprodukte des Chinizarins (LIEBERMANN, *A.* 212, 14).

1. **Chinizarinhydrür** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.OH\\C.OH\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinizarin mit Zinn und Salzsäure oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor. — Gelbe Nadeln oder goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; die Lösung wird an der Luft blau infolge der Bildung von Chinizarin. Das Baryumsalz ist gelb, unlöslich.

2. **Hydrochinizarol** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Bei längerer Reduktion von Chinizarin mit Jodwasserstoffsäure. — Rothgelbe Nadeln (aus Alkohol). Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft viel langsamer zu Chinizarin wie Chinizarinhydrür.

5. (1,4') Dioxyanthrachinon (Anthrarufin) $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3.OH$ (OH : OH = 1 : 4'). *Bildung.* Entsteht, neben zwei isomeren Dioxyanthrachinonen, beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 1176). Beim Schmelzen von o-Anthrachinondisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289). Das Diacetat entsteht beim Kochen des Acetates von β-Dioxyanthracen $OH.C_6H_3(C_2H_2).C_6H_3(OH)$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1616). — Gezahnte, hellgelbe Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 280°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich reichlich löslich in Benzol, weniger in CS_2 und Aether. Fast unlöslich in Ammoniak und Soda, löslich in Kalilauge. Das Calcium- und Baryumsalz sind carmoisinroth, unlöslich. Sublimirt leicht (Unterschied von Anthraflavinsäure). Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxyanthrarufin $C_{14}H_8O_5$. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe; selbst die verdünntesten Lösungen (1 : 10 000 000) sind noch deutlich carmoisinroth gefärbt und zeigen zwei starke Absorptionsbänder und ein drittes, schwächeres.

Constitution des Anthrarufins. Die o-Anthrachinondisulfonsäure giebt bei längerem Schmelzen mit Kali Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure, indem das zunächst gebildete Anthrarufin in diese beiden Säuren zerfällt. Die Bildung dieser Säuren kann aber nur aus einem Dioxyanthrachinon abgeleitet werden, in welchem die HO-Gruppen an den Stellen 1 und 4' sich befinden (LIEBERMANN, *B.* 12, 1293).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 244—245°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit derselben carminrothen Farbe wie das freie Anthrarufin; die Lösung zeigt dieselben Absorptionsstreifen.

Tetranitroanthrarufin $C_{14}H_4N_4O_{12} = C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *Darstellung.* Durch Kochen von Anthrarufin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *B.* 12, 188). — Sehr kleine, gelbe Blättchen (aus rauchender Salpetersäure). — $Na_2.C_{14}H_2N_4O_{12} + 4H_2O$. Dunkelgrüne, kantharidenglänzende Nadeln. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Braune, metallglänzende, schwer lösliche, mikroskopische Säulchen. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grüne, metallglänzende, schwer lösliche Nadeln.

6. (1,1' oder 1,3' Dioxyanthrachinon) (Chrysazin) $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hydrochrysamid $C_{14}H_2(NH_2)_4(OH)_2O_2$ mit salpetriger Säure und Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 184). Beim Schmelzen von χ-Anthrachinondisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289). Das Diacetat entsteht bei der Oxydation von Chrysazoldiacetat $C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_4$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *B.* 12, 186). — Rothbraune, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 191°. Mäfsig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Unlöslich in NH_3 und Alkalicarbonaten, in der Kälte; leicht löslich in kaustischen Alkalien mit gelbrother Farbe. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Liefert beim Schmelzen mit Kali Chrysazin, und bei lang andauerndem Schmelzen Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure. Geht beim Digeriren mit rauchender Salpetersäure in Chrysamminsäure über, liefert aber mit HNO_3 keine Phtal

. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Das Calcium- und Baryumsalz roth, unlöslich. — Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe, benzoësäureähnliche Blättchen (aus Alkohol). Sublimirbar. Schmelzp.: 227—232° (LIEBERMANN, *B.* 12, 186). Schwer löslich Alkohol und Essigsäure.

Tetranitrochrysazin (Chrysamminsäure) $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *Bildung.* Bei der Wirkung von Salpetersäure auf Aloë (SCHUNCK, *A.* 39, 5). Beim Erwärmen von Chrysazin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 193). — *Darstellung.* In kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) trägt man allmählich 2 Thle. zerkleinerte Capaloë (nach TILDEN [*J.* 1872, 481] besser Barbadosaloë) ein. Man digerirt 10 Stunden destillirt dann die Hälfte der Säure ab, giebt zum Rückstande 3 Thle. Salpetersäure, digerirt —7 Stunden lang und destillirt dann die Säure ab. Den Rückstand übergießt man mit n. Wasser, und erwärmt das Ungelöste, nach dem Trocknen, 6—8 Stunden lang mit 1 Thl. tersäure (spec. Gew. = 1,45). Die gebildete Chrysamminsäure wird mit heißem Wasser geen, bis das Waschwascher blassroth abläuft, dann getrocknet, und wiederum mit 1 Thl. ersäure (spec. Gew. = 1,45) erwärmt. Man wäscht hierauf mit heißem Wasser und stellt Kochen mit Kalk das Calciumsalz dar, welches man aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt dann durch HNO_3 zerlegt. In den Waschwässern und Filtraten von der Darstellung der amminsäure ist viel Aloëtinsäure enthalten, welche durch erneute Behandlung mit Salpeter- in Chrysamminsäure umgewandelt werden kann (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 86). — e, goldglänzende Blättchen; monokline Prismen (aus rauchender Salpetersäure) SCHWALD, *A.* 183, 196). (Optische Eigenschaften der Chrysamminsäurekrystalle: CHWALD). Schmeckt bitter. Kaum löslich in kochendem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen. Wird beim Kochen mit rauchender tersäure langsam in Pikrinsäure umgewandelt. Reduktionsmittel bewirken die Bildung Tetramidochrysazin. Mit KCN entsteht Chrysocyamminsäure. Beim Erwärmen mit ilöl entsteht Chryiodin $C_{28}H_8N_8O_{14}$ (?); mit Kali Chrysatinsäure. Beim Kochen mit wird Chrysamidsäure gebildet. Kräftige, zweibasische Säure; die Salze sind alle gehaben einen grünen Metallglanz und sind sehr wenig löslich in Wasser. Sie ver- heftig beim Erhitzen.

Salze: SCHUNCK, *A.* 39, 21; MULDER, *J.* 1847/48, 541; LIEBERMANN, *A.* 183, 198. $K_2.C_{14}H_2N_4O_{12} + 3H_2O$ (M.). — $K_2.\bar{A}$. Grünlich metallglänzende, mikroskopische Krystalle. ltem Wasser äußerst schwerlöslich (LIEBERMANN, *A.* 183, 198; *B.* 12, 187). Optische Eigenen: BREWSTER, *P.* 69, 552; HAIDINGER, *J.* 1850, 164; HIRSCHWALD, *A.* 183, 198. — $+ 5H_2O$. Sehr dünne, rothgoldglänzende Blättchen (L.). — $Ca.\bar{A}$ (bei 120°). Goldglänzende n; löslich in Alkohol (L.). — $Ba.\bar{A}$ (bei 160°). Ziegelrothes Pulver; fast unlöslich in r und Alkohol (L.). Hält bei 110° $2H_2O$ (M.). — $Pb.\bar{A} + 5H_2O$. — $Pb.\bar{A} + Pb(OH)_2$ — $Mn.\bar{A} + 5H_2O$ (M.). — $Cu.\bar{A} + 4H_2O$ (M.). Prismatische Krystalle, ziemlich löslich in ol (STENHOUSE, MÜLLER).

Diäthyläther $C_{18}H_{12}N_4O_{12} = C_{14}H_2N_4O_{12}(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz ethyljodid (STENHOUSE, *A.* 143, 368). — Blassrothe Nadeln (aus Alkohol). Fast unlösn CS_2, sehr wenig löslich in Aether, mäßig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in l. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Dibenzoat $C_{28}H_{12}N_4O_{14} = C_{14}H_2N_4O_{12}(C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Aus Chrysamminsäure Benzoylchlorid (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 90). — Gelbe Prismen; fast unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Chryiodin $C_{28}H_8N_8O_{14}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Chrysamminsäure mit ilöl (MULDER, *A.* 72, 289). — Dunkelviolett. Löst sich in verdünnter Kalilauge mit ter Farbe und wird daraus durch Säuren als violette Gallerte gefällt. Liefert beim ndeln mit NH_3 zwei blaue Körper, von denen der eine in Wasser unlöslich, der e (in ammoniakalischem Wasser) löslich ist.

Chrysatinsäure $C_{24}H_{20}N_6O_{19}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Chrysamminsäure Kalilauge (MULDER, *A.* 72, 289). Die Lösung wird, nach dem Ansäuern mit Essig-, durch Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Die freie ist in Wasser und verdünnten Mineralsäuren löslich. Die Salze der Erden sind in er löslich, das Blei- und Silbersalz darin unlöslich. — SCHUNCK (*A.* 65, 240) giebt hrysatinsäure die Formel $C_{12}H_{10}N_4O_9$. — $Ba.C_{12}H_8N_4O_9$. — $Pb_4.C_{24}H_{12}N_6O_{19}$ (?).

Chrysocyamminsäure $C_{18}H_6N_6O_{12} + 3H_2O$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet aus beim Eintragen von 1 Thl. Chrysamminsäure in eine 60° warme Lösung von n. Cyankalium in 12—15 Thln. Wasser (FINCKH, *A.* 134, 229). $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 + + 6CNH = C_{18}H_6N_6O_{12} + 2CO_2 + 4NH_3$. — Die freie Säure ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Sie verpufft beim Erhitzen. Zweibasische Säure. Die Salze sind elrothe, krystallinische Niederschläge; sie verpuffen, beim Erhitzen, wie Schiefspulver.

— $(NH_4)_2.C_{15}H_4N_6O_{12} + 3H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln; in Wasser schwerer löslich als das Kalisalz. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Dunkelroth, krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und daraus durch K_2CO_3 fällbar. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Dunkler, krystallinischer Niederschlag; etwas löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$ (bei 120°). — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 120°). Rothbrauner Niederschlag; nimmt beim Trocknen Messingglanz an.

Tetranitroamidooxyanthrachinon (Chrysammidsäure) $C_{14}H_5N_5O_{11} = C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_2)(OH).O_2$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Kochen von Chrysamminsäure mit Ammoniak. $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 + 2NH_3 = C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_2)O_2.ONH_4 + H_2O$ (SCHUNCK, *A.* 65, 236; vgl. MULDER, *J.* 1847/48, 541; GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 310). — Dunkel olivengrüne Nadeln. Löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zerfällt aber beim Kochen mit Salpetersäure oder beim Erwärmen mit Vitriolöl in NH_3 und Chrysamminsäure. Die Salze gleichen sehr denen der Chrysamminsäure; sie detoniren heftig beim Erhitzen. — Das Kaliumsalz bildet kleine Nadeln mit grünem Metallglanz. — Das Baryumsalz ist ein dunkelrother, krystallinischer, pulveriger Niederschlag. — $Pb.C_{14}H_3N_5O_{11}$ (MULDER).

Tetramidochrysazin (Hydrochrysamid) $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_{14}H_4(NH_2)_4O_4$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Chrysamminsäure mit Schwefelkalium, Zinnchlorür (SCHUNCK, *A.* 65, 242), HJ, Natriumamalgam oder Zn und HCl (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 91). — *Darstellung.* Man löst 30 g chrysamminsaures Kalium in 1 l einer wässerigen Lösung (spec. Gew. = 1,05—1,06) von NaHS und kocht bis die Lösung blau geworden ist. Das beim Erkalten auskrystallisirte Hydrochrysamid wäscht man nacheinander mit Wasser, Essigsäure und CS_2 (LIEBERMANN, *A.* 183, 182). — Blauschwarze, kupferroth glänzende Nadeln. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol; löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe. Löst sich in Vitriolöl mit braungelber Farbe; fügt man zur Lösung wenig Wasser, so scheiden sich citronengelbe Nadeln, wahrscheinlich von Hydrochrysamidsulfat aus, das aber durch Wasser u. s. w. sofort in seine Componenten zerlegt wird. Salpetrige Säure wandelt dies Sulfat in eine Diazoverbindung um, die sich schwer in absolutem Alkohol löst und beim Kochen mit Alkohol in Stickstoff, Aldehyd und Chrysazin zerfällt.

7. Anthraflavinsäure (Dioxyanthrachinon). *Bildung.* Beim Schmelzen von *α*-Anthrachiondisulfonsäure mit Natron (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 379; 11, 970); findet sich daher im künstlichen Alizarin (SCHUNCK, *J.* 1871, 490; PERKIN, *Z.* 1871, 583; LIEBERMANN, *B.* 5, 868). Beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure (ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 401, 434; vgl. BARTH, SENHOFER, *B.* 170, 100). — *Darstellung.* Man erhitzt 4 Stunden lang in einem langhalsigen Kolben ein Gemenge von 40 g m-Oxybenzoësäure, 180 g Vitriolöl und 20 g H_2O auf 190°. Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Benzol, wobei Anthraflavinsäure ungelöst bleibt (ROSENSTIEHL). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$, Aether; schwer löslich in Eisessig. 1000 Thle. Alkohol (von 95° $_{/0}$) lösen bei 10° 1,18 Thle. und bei 17° 1,40 Thle. Anthraflavinsäure (ROSENSTIEHL). Schmilzt oberhalb 330°. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung in Blättchen. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe; die Lösung zeigt einen breiten Absorptionsstreifen zwischen Blau und Grün. Giebt beim Schmelzen mit Kali Flavopurpurin $C_{14}H_8O_5$ (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 679). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthracen (SCHUNCK, *B.* 4, 360). Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; das Natriumsalz ist ausgezeichnet durch seine geringe Löslichkeit in Wasser und seine Krystallisationsfähigkeit (Unterschied der Anthraflavinsäure von der Isoanthraflavinsäure). Unlöslich in kaltem Barytwasser; schwer löslich in kaltem Kalkwasser und noch schwerer in heifsem. Das Barytsalz wird durch CO_2 zerlegt. Wird von gelatinöser Thonerde nicht aufgenommen. Färbt nicht gebeizte Zeuge. — $Na_2.C_{14}H_6O_4 + 5H_2O$ (ROSENSTIEHL). — $Ba.C_{14}H_6O_4 + 6^1/_2H_2O$ (?). Rothbraune Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Barytwasser. Hält bei 100° $1^1/_2H_2O$ und bei 150° $^1/_2H_2O$ (PERKIN). Hält bei 150° $1H_2O$ (SCHUNCK, ROEMER).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Anthraflavinsäure mit Natronlauge, Jodmethyl und etwas Holzgeist auf 120° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 383). — Schmelzp.: 247—248°.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 23[illegible] Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe; die Lösung zeigt ein Absorptionsband zwischen Blau und Grün (SCHUNCK, ROEMER).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 228—2[illegible] (PERKIN, *J.* 1873, 449). Verdampft fast unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in kochendem Eisessig.

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = C_{14}H_6(C_7H_5O)_2O_4$. Blassgelbe, feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 275° (PERKIN). Fast unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kochendem Eisessig.

manthraflavinsäure $C_{14}H_{14}Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von lkoholische Lösung von Anthraflavinsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 382). — Fäst unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

oanthraflavinsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben einer zoësäure, bei $^1/_2$-stündigem Kochen von 1 Thl. Anthraflavinsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (SCHARDINGER, *B.* 8, 1487). SCHAR- zte zu seinen Versuchen das rohe Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure zoësäure (Anthraflavon), welches zum gröfsten Theile aus Anthraflavinsäure t daher anzunehmen, dass der von SCH. beschriebene Körper wirklich ein nthraflavinsäure und nicht der isomeren Dioxyanthrachinone ist. — Gelbe dirt bei 307,6° (cor.), ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heifsem ther Farbe. Löst sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe. Geht mit Salpetersäure in Trinitrooxybenzoësäure über. — Trockne Tetranitro- e absorbirt Ammoniakgas nach der Gleichung $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 + 4NH_3$; beim Cl_2 entweicht NH_3, und es hinterbleibt $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4.3NH_3$. Dieses Salz geht $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4.2NH_3$. Letztere Verbindung löst sich leicht in Wasser und giebt en bräunlichen Niederschlag $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4.Ag_2$, der aus haarfeinen, seideglänzen- besteht.

raflavinsäure $C_{14}H_8O_4 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht beim Schmelzen von disulfonsäure mit Kali und findet sich daher im rohen Alizarin (SCHUNCK, , 379). — *Darstellung.* Rohes Alizarin wird in verdünnter Natronlauge gelöst, HCl gefällt und der Niederschlag in kaltem Barytwasser gelöst. Man fällt die l und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Lange, gelbe Nadeln. rystallwasser bei 150°. Schmilzt oberhalb 330°. Sublimirt in glänzenden, en oder Nadeln. Fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether; in Essigsäure h als in Alkohol. Leicht löslich in kaltem Kalk- oder Barytwasser und alien mit tiefrother Farbe. Das Baryumsalz wird durch CO_2 zerlegt. Löst Vitriolöl mit tief rother Farbe. Liefert beim Schmelzen mit Kali Anthra- bt nicht gebeizte Zeuge.

ther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Wie Anthraflavinsäure- Lange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—194°. Wenig hol und Aether.

$C_{18}H_{14}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Blassgelbe, mikroskopische Krystalle (aus melzp.: 195°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigsäure EMER).

misoanthraflavinsäure $C_{14}H_4Br_4O_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in leichter in Eisessig (SCH., R.).

dioxyanthrachinon. *Bildung.* Entsteht, neben Anthraflavinsäure und eim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure (SCHUNCK, ROEMER, ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 401; *B.* 9, 946). — *Darstellung.* Siehe Anthraflavin- rch Auflösen in Benzol von Anthraflavinsäure getrennt (vgl. SCHUNCK, ROEMER, Krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in wasserfreien Nadeln. Schmelzp.: eht sehr leicht, schon beim Abdampfen mit Kali, in Isopurpurin über. unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Löslich her, Benzol, unlöslich in CS_2. Die Lösung in Vitriolöl ist braungelb und orptionsstreifen. Löst sich in Alkalien mit tief gelber Farbe. Das Natrium- sser sehr leicht löslich, das Calciumsalz unlöslich. Frisch gefälltes m-Benz- inon löst sich in heifsem Barytwasser mit rothgelber Farbe; beim Erkalten lange, rothe, wasserhaltige Nadeln, die bei gelindem Erwärmen wasserfrei ann unlöslich in Wasser sind. Wird (aus alkalischer Lösung) sehr leicht r Thonerde aufgenommen.

$C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Lange, hellgelbe, sehr feine Nadeln (aus Schmelzp.: 199° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 972).

anthraflavinsäure $C_{14}H_9NO_4$ — siehe Anthrapurpurinamid S. 1745.

linsäure $C_{14}H_8O_4 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Frangulin zerfällt beim Kochen r Salzsäure in Frangulinsäure und Zucker. $C_{20}H_{20}O_{10} = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6$ 65, 231). — Orangegelbe bis braune Nadeln (aus absolutem Alkohol); Tafeln (aus Alkohol von 90%). Hält bei 120° noch $^1/_2H_2O$, das erst bei . Schmelzp.: 252—254°. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Unlös- Wasser, etwas löslich in kochendem, ziemlich löslich in kaltem Alkohol. kochender Alaunlösung; löslich in Kalilauge mit kirschrother Farbe. Die

ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen rothen Niederschlag. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Messinggelbe, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Löslich in 300 Thln. kochendem Alkohol.

Dibromfrangulinsäure $C_{14}H_6Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine alkoholische Frangulinsäurelösung (FAUST). — Hellrothe Krystallmasse. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

LIEBERMANN u. WALDSTEIN (B. 9, 1775) isolirten aus Faulbaumrinde nicht Frangulinsäure sondern das homologe Emodin $C_{15}H_{10}O_4$.

Trioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_5 = C_{14}H_5(OH)_3O_2$. Die Trioxyanthrachinone entstehen meist durch Oxydation (Schmelzen mit Kali) der Dioxyanthrachinone. Es sind Farbstoffe wie das Alizarin.

1. (1, 2, 3) Trioxyanthrachinon (Anthragallol) $C_6H_4.(CO)_2.C_6H(OH)_3$(OH:OH:OH = 1 : 2 : 3) (?). *Bildung.* Durch 8-stündiges Erwärmen auf 70° und zuletzt auf 125° eines Gemenges von 1 Thl. Gallussäure, 2 Thln. Benzoësäure und 20 Thln. Vitriolöl. $C_7H_6O_5 + C_7H_6O_2 = C_{14}H_8O_5 + 2H_2O$ (SEUBERLICH, *B.* 10, 39). Das Produkt wird in Wasser gegossen, der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht, und hierauf mit schwach angesäuertem Alkohol ausgezogen. Entsteht auch beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit 2 Thln. Phtalsäureanhydrid und 50 Thln. Vitriolöl. $C_6H_3(OH)_3 + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_5 + H_2O$ (SEUBERLICH). — Sublimirt bei 290°, ohne zu schmelzen, in orangerothen Nadeln. Kaum löslich in Wasser, $CHCl_3$, CS_2; löslich mit braungelber Farbe in Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich mit grüner Farbe in Alkalien. Wird von verd. Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Alizarin (?). — $C_{14}H_5O_5.Pb_2.C_2H_8O_2$. Dunkel violettbrauner Niederschlag erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Anthragallol mit alkoholischer Bleizuckerlösung.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Anthragallol mit Essigsäureanhydrid (SEUBERLICH). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—173°. Unlöslich in Wasser und in kalter, sehr verdünnter Kalilauge. Wird durch heifse Kalilauge verseift.

2. (1, 2, 4) Trioxyanthrachinon (Purpurin) $C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_3$(OH:OH:OH = 1 : 2 : 4). *Vorkommen.* In der Krappwurzel (DEBUS, *A.* 66, 358; 86, 117; WOLFF, STRECKER, *A.* 75, 20), wahrscheinlich als Glukosid. Jedenfalls ist das Purpuringlukosid weit unbeständiger als das Alizaringlukosid (Rubierythrinsäure), denn ersteres wird schon durch Erwärmen mit wässriger schwefliger Säure auf 50—60° zerlegt (E. KOPP's Verfahren zur Darstellung von Purpurin aus Krapp: *J.* 1861, 938). — *Bildung.* Durch Erhitzen von (1 Thl.) Alizarin (LALANDE, *J.* 1874, 486) oder Chinizarin (BAEYER, CARO, *B.* 8, 152) mit 1 Thl. Braunstein und 8—10 Thln. Schwefelsäure auf 160°. Beim Schmelzen von Alizarinpurpursulfonsäure mit Kali (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 176). Beim Erhitzen von Tribromanthrachinon mit Kali auf 200° (DIEHL, *B.* 11, 184). Entsteht in kleiner Menge, neben Chinizarin, beim Erhitzen eines Gemenges von p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 608). Purpurincarbonsäure $C_{15}H_8O_7$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Purpurin. — *Darstellung.* Um Purpurin von beigemengtem Alizarin zu befreien krystallisirt man es wiederholt aus heifser Alaunlösung um; es ist darin leichter löslich als Alizarin. Endlich krystallisirt man es aus wässrigem Alkohol um (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 551). — Purpurin kann auch dadurch von Alizarin getrennt werden, dass man die Lösung des Gemenges von beiden in Natronlauge mit CO_2 sättigt. Hierbei fällt nur Alizarin nieder (AUERBACH, *B.* 4, 979).

Nachweis von Purpurin. Absorptionsspektrum des Purpurins: H. VOGEL, *B.* 9, 164. Durch die Gegenwart gewisser Basen wird das Spektrum mehrfach modificirt, so namentlich durch Magnesia und Thonerde (Nachweis von Magnesia und Thonerde vermittelst Purpurin: VOGEL; LEPEL, *B.* 9, 1845; 10, 159). Das Absorptionsspektrum einer ammoniakalischen Purpurinlösung ähnelt jenem einer magnesiahaltigen Lösung; setzt man aber etwas Gypslösung hinzu, so tritt das Spektrum des reinen Purpurins scharf hervor (VOGEL, *B.* 10, 157).

Um kleine Mengen Alizarin im Purpurin nachzuweisen, lässt man die Lösung des Purpurins in Natronlauge an der Luft stehen, bis sie farblos geworden ist und das Purpurin also zerstört ist. Auf erneuten Zusatz von Natron treten dann die Absorptionsstreifen des Purpurins nicht mehr hervor. Man säuert die Lösung nun mit HCl an und schüttelt mit Aether aus; das in Lösung gegangene Alizarin kann dann leicht an seinem Spektrum erkannt werden (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 176).

Lange, orangefarbene Nadeln, die $1H_2O$ enthalten (aus wässrigem Alkohol). Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei in kleinen, tiefrothen Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und beginnt bei 150° zu sublimiren. Schmelzp.: 253° (SCHUNCK, ROEMER

O, 552); 256° (DIEHL). Löslich in Wasser mit tiefgelber Farbe, die Lösungt zeigt e Absorptionsstreifen. Löslich in Aether und CS_2, leicht löslich in kochendem ol oder in siedendem Eisessig. Die Lösungen haben zwei Absorptionsbänder, eins auf Linie F, das andere nahe bei E. Die Lösung in Vitriolöl zeigt einen dritten Absorpstreifen im Gelb. Löslich mit hochrother Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien; Lösungen zeigen zwei Bänder im Grün. Fast unlöslich in alkoholischer Natronlösung. unlöslich in kochendem Kalk- und Barytwasser, damit einen purpurrothen Lack nd. Löst sich in siedender Alaunlösung mit gelbrother Farbe; die Lösung fluores- stark und zeigt dieselben Absorptionsstreifen wie die alkoholische Lösung. Beim alten scheidet sich ein Theil des Purpurins ab. Die in Wasser unlösliche Verbindung Thonerde mit Purpurin löst sich in überschüssiger Alaunlösung. Wird von Salpeter- e zu Phtalsäure oxydirt (WOLFF, STRECKER). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub hracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 305). Geht bei längerem Erhitzen auf in Chinizarin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ über (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). Geht durch Re- tionsmittel (alkalische Zinnoxydullösung, Natriumamalgam, Phosphor) leicht in Pur- oxanthin $C_{14}H_8O_4$ über. Die anderen Trioxyanthrachinone zeigen nicht eine Reducir- keit in dem gleichen Sinne, offenbar weil sie nicht alle drei Hydroxyle in einem olkerne enthalten (ROSENSTIEHL, *B.* 10, 2172). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge arlach- bis dunkelroth. — $Pb.C_{14}H_6O_5$. Violetter Niederschlag, löslich in Essigsäure und (DEBUS).

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = C_{14}H_6O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und thyl bei 150° (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT, *J.* 1864, 543). — Roth, krystallinisch. In ohol wenig löslich.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 192—193° EBERMANN, *A.* 183, 192); 198—200° (SCHUNCK, ROEMER).

Brompurpurin $C_{14}H_7BrO_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpurin mit Brom 150—200° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). Beim Erwärmen von Dibrompurpuro- thin $C_{14}H_6Br_2O_4$ mit Vitriolöl auf 200° (PLATH, *B.* 10, 615). Beim Versetzen , in kochendem Wasser vertheilter, Purpurincarbonsäure $C_{14}H_7O_5(CO_2H)$ mit Brom EBERMANN, PLATH, *B.* 10, 1619). — Tiefrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 276° H., R.). Aehnelt sehr dem Purpurin, ist aber in Alkohol und Eisessig schwerer löslich dieses.

Purpurinamid (Purpureïnamidopurpuroxanthin) $C_{14}H_9NO_4 = C_6H_4(CO)_2.H(NH_2)(OH)_2(OH:OH:NH_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpurin oder rpurincarbonsäure mit wässrigem Ammoniak auf 150° (STENHOUSE, *A.* 130, 337; LIE- MANN, *A.* 183, 212). $C_{14}H_8O_5 + NH_3 = C_{14}H_9NO_4 + H_2O$. — Braune, metallgrün- nzende Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in CS_2 und in kalten, verdünnten Säuren; nig löslich in Aether und in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem Wasser, und sehr cht in Alkohol. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl und wird daraus durch Wasser fällt. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in Purpuroxanthin $C_{14}H_8O_4$ über.

3. Anthrapurpurin (Isopurpurin, Oxyisoanthraflavinsäure). *Bildung.* ndet sich im rohen künstlichen Alizarin (AUERBACH, *J.* 1874, 488; PERKIN, *J.* 1873, 0). Entsteht beim Schmelzen von β-Anthrachinondisulfonsäure mit Natron (CARO, *B.* 682). Beim Erhitzen von 1 Thl. Isoanthraflavinsäure mit 10 Thln. KHO und 5 Thln. O auf 135° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 679; ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 405). Beim Schmelzen n m-Benzdioxyanthrachinon mit Kali (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 972). Entsteht, neben as Flavopurpurin, beim Schmelzen von α-Dibromanthrachinon mit Kali (PERKIN, *Soc.* , 557). — Lange, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kochendem asser, schwer in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Benzol, leicht in kochendem kohol. Schmilzt oberhalb 330°. Löst sich in reinem Vitriolöl mit rothbrauner, in petersäurehaltigem mit rothvioletter Farbe (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1823). Fängt 170° an zu sublimiren (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Sublimirt in derben, rhom- chen Krystallen. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe; die Lösung zeigt dieselben i Absorptionsbänder wie eine Alizarinlösung. Löst sich schwer in heifsem Barytwasser t violetter Farbe (charakteristisch). Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxal- re, aber keine Phtalsäure. — Verhalten gegen Reduktionsmittel: ROSENSTIEHL.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Schuppen. Schmelzp.: 220—222° RKIN). Wenig löslich in Alkohol, mäfsig löslich in Eisessig.

Tribenzoat $C_{35}H_{20}O_8 = C_{14}H_5(C_7H_5O)_3O_5$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 183—185° RKIN).

Anthrapurpurinamid (Amidoisoanthraflavinsäure) $C_{14}H_9NO_4 = C_{14}H_5(NH_2)(OH)_2O_2$. *Bildung.* Bei nicht sehr hohen Temperaturen verbindet sich Anthrapurpurin NH_3 zu einem Körper, welcher durch Säuren und Alkalien leicht wieder in Anthra-

$4H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Schmelzen von Rufi säure mit Kali (MALIN, *A.* 141, 346). — *Darstellung.* Man trägt 30 g Rufigallus 180 g geschmolzenen Aetzkalis ein und schmilzt, bis die Masse feinblasig wird und ein beginnt. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aet verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit Wasser, wobei bindung $C_{24}H_{18}O_{11}$ zurück bleibt. Man löst dieselbe in verdünntem Alkohol, fällt aus de durch Bleiacetat färbende Beimengungen und dann durch mehr Bleiacetat die Ve $C_{24}H_{18}O_{11}$. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt und die Lösung mit Aether ausge (SCHREDER, *M.* 1, 432). — Farblose Nadeln. Bräunt sich, ohne zu schmelzen, b Nicht sublimirbar. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässrige Lösung giebt mit Eise eine kornblumenblaue Färbung, die nach 1—2 Minuten in Blaugrün übergeht u auf Zusatz von wenig Soda lebhaft roth wird. Reducirt beim Erwärmen Silb und FEHLING'sche Lösung. Sehr beständig. Verändert sich nicht beim Schmel Kali oder beim Behandeln mit Zn und H_2SO_4. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub D

2. **Isoanthrachinon** $C_{14}H_8O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isoanthra CrO_3 und Essigsäure (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1156). — Lange, dem Anthrachinon Nadeln (aus Alkohol und Essigsäure). Schmelzp.: 211—212°. In Vitriolöl lösl Anthrachinon. Giebt beim Schmelzen mit Kali eine blaue Masse.

3. **Phenanthrenchinon** $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}O \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Phe $C_{14}H_{10}$ mit Chromsäure (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 365). — Darstel Kleinen. Die Lösung von 1 Thl. Phenanthrenchinon in 4—5 Thln. warmem Eis mit einer heifsen Lösung von 2,2 Thln. CrO_3 in 5—6 Thln. Eisessig versetzt. endeter Reaktion kocht man noch einige Zeit, destillirt dann die meiste Essi und fällt den Rückstand mit Wasser. Den Niederschlag löst man in $NaHSO_3$, kalte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol, Benzol essig um (GRAEBE, *A.* 167, 140). — Im Grofsen. In grofsen Schalen erwärmt Gemisch von 900 g Vitriolöl, $1^1/_2$ l Wasser und 300 g $K_2Cr_2O_7$ und fügt 100 g (rohe thren hinzu. Nach vollendeter Reaktion erwärmt man, fügt allmählich 300 g K_2Cr und kocht. Dann fällt man mit Wasser, trocknet den gewaschenen Niederschlag, pulv und lässt ihn 24 Stunden lang mit Vitriolöl angerührt stehen. Jetzt giebt man Was filtrirt, behandelt den Niederschlag mit kalter, sehr verdünnter Natronlauge, wäscht löste mit Aether und löst es dann in $NaHSO_3$ (s. oben) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 19 Orangefarbene, lange Nadeln. Schmelzp.: 198° (FITTIG, OSTERMAYER), 202° (I *A.* 167, 184); 205° (GRAEBE). Spec. Gew. = 1,4045 (SCHROEDER, *B.* 13, 1071). unzersetzt oberhalb 360°. Sublimirt in orangerothen Tafeln. Kaum löslich i Wasser, etwas löslich in heifsem, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht i Eisessig. Leicht löslich in Vitriolöl mit dunkelgrüner Farbe. Geht bei der mit CrO_3 in Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4$ über; ebenso wirkt $MnKO_4$, während eine Chamäleonlösung Diphenylenglykolsäure $C_{14}H_{10}O_3$ und dann Diphenylenketon (liefert (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 212). Geht bei längerem Kochen mit Natro Diphenylenglykolsäure über. Liefert beim Einkochen mit starker Kalilauge Phe chinhydron und bei mehrtägigem Kochen mit Kali oder Barytlösung Dipheny säure, Diphenylenketon und Fluorenalkohol $C_{13}H_9(OH)$ (ANSCHÜTZ, SCHUL fällt beim Glühen mit Natronkalk glatt in Diphenyl, CO_2 und Wasserstoff. $+ 4NaOH = C_{12}H_{10} + 2Na_2CO_3 + H_2$. Beim Glühen mit Aetzkalk CaO t Fluoren $C_{13}H_{10}$ und Diphenylenketon auf (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Wird bei mit Zinkstaub in Phenanthren umgewandelt. Unterscheidet sich vom Anthrachi seine Löslichkeit in Alkalidisulfiten und durch seine leichte Reducirbarkeit (sc SO_2 in der Wärme; hierbei entsteht Hydrophenanthrenchinon). Geht beim mit Natriumamalgam oder bei 8-tägigem Kochen mit alkoholischem Kali in D $C_{14}H_{10}O_4$ über. Zinkäthyl verbindet sich mit Phenanthrenchinon; durch Zerlege duktes mit Alkohol entsteht der Körper $C_{16}H_{14}O_2$. Ammoniak verbindet höherer Tempetatur, in verschiedenen Verhältnissen mit Phenanthrenchinon, unt austritt. In Gegenwart von NH_3 verbindet sich Phenanthrenchinon mit mehr hyden (Furfurol, Bittermandelöl, Cuminaldehyd), unter Abscheidung von W indifferenten krystallisirten Verbindungen. $C_{14}H_8O_2 + C_7H_6O + NH_3 = C_2$ $2H_2O$. Mit Salicylaldehyd entsteht aber ein Körper $C_{21}H_{14}N_2O_4$, mit Aldehyd (ein Gemenge von Acetaldehyd und NH_3 ist ohne Wirkung) eine amorphe, n tige Base, deren Salze amorph sind (JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 225). — Verhal PCl_5: SCHULTZ, *A.* 196, 10.

Empfindliche Reaktion auf Phenanthrenchinon. Man versetzt 5 ccm einer Lösung von 0,5 g Phenanthrenchinon in 100 ccm Eisessig mit 1 ccm Toluol und tröpfelt, unter Abkühlen und Schütteln, 4 ccm Vitriolöl hinzu. Nach einigen Minuten giefst man einen Teil von der blaugrünen Flüssigkeit in Wasser und schüttelt dieses mit Aether. Der Aether färbt sich intensiv rothviolett (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 224).

$NaHSO_3.C_{14}H_8O_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Phenanthrenchinon in warmen, concentrirten Natriumdisulfitlösung (GRAEBE). — Blättchen; sehr leicht, aber unter theilweiser Zersetzung löslich, in kaltem Wasser; reichlich löslich in Alkohol. Wird durch Alkalien und Säuren sofort zerlegt.

Dibromphenanthrenchinon $C_{14}H_6Br_2O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Brom und etwas Wasser auf 180° (HAYDUCK, *A.* 167, 185). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Schwer löslich in Weingeist und Eisessig, leicht in Xylol.

Nitrophenanthrenchinon $C_{14}H_7(NO_2)O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 9, 1404). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 257°. Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol.

Drei isomere Nitrophenanthrenchinone entstehen bei der Oxydation von α-, β-, γ-Nitrophenanthren mit CrO_3 und Essigsäure (G. SCHMIDT, *B.* 12, 1156).

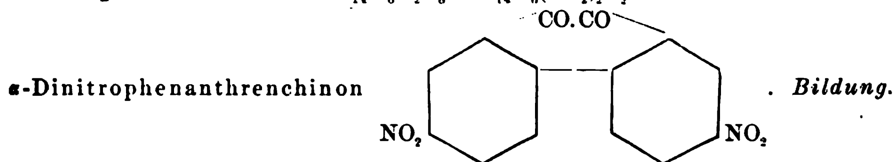
α-Nitrophenanthrenchinon krystallisirt in orangegelben Blättchen. Schmelzp.: —220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, leichter in Eisessig.

β-Nitrophenanthrenchinon. Orangegelbe, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: —266°.

γ-Nitrophenanthrenchinon. Orangegelbe, lange Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 263°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure.

Dinitrophenanthrenchinon $C_{14}H_6N_2O_6 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$.

α-Dinitrophenanthrenchinon



. *Bildung.* Beim Kochen von Phenanthren mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (GRAEBE, *A.* 167, 144). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 290° (SCHULTZ, *A.* 203, 108). Sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Wird durch stark oxydirende Substanzen in Dinitrodiphensäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_4$ umgewandelt. Liefert bei der Behandlung mit Schwefelammonium ein Reduktionsprodukt, aus dem beim Glühen mit Natronkalk Diamidofluoren entsteht (SCHULTZ, *B.* 9, 548; *B.* 10, 324).

2. β-Dinitrophenanthrenchinon. *Bildung.* Entsteht, neben α-Dinitrophenanthrenchinon, beim Behandeln von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (SCHULTZ, *A.* 203, 107). Wurde nicht rein erhalten. Unterscheidet sich von α-Dinitrophenanthrenchinon durch eine bedeutend gröfsere Löslichkeit. Geht beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch in β-Dinitrodiphensäure über.

Phenanthrenchinondisulfonsäure $C_{14}H_6(HSO_3)_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenanthren mit Schwefelsäureanhydrid auf 100° (GRAEBE, *A.* 167, 143). — Giebt beim Schmelzen mit Kali keinen dem Alizarin ähnlichen Farbstoff.

Phenanthrenchinhydron $C_{28}H_{18}O_4$. *Darstellung.* Man kocht eine schwefligsaure Lösung von Phenanthrenchinon kurze Zeit mit Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 69). — Lange, glänzende, schwarze Nadeln. Wandelt sich beim Erwärmen mit Alkohol in Phenanthrenchinon um.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH) \\ \| \\ C_6H_4.C(OC_2H_5) \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Phenanthrenchinon wirkt unter Gasentwickelung auf (überschüssiges) Zinkäthyl ein, wahrscheinlich unter Bildung der Verbindung $C_{14}H_8O_2.Zn(C_2H_5)_2$. Giebt man Alkohol zu dem Produkte, so scheidet sich das Alkoholat $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$ ab. $C_{14}H_8O_2.Zn(C_2H_5)_2 + H_2O + C_2H_6O = C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O + ZnO + C_2H_6$ (JAPP, *B.* 12, 1306). — Die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ gewinnt man durch längeres Stehenlassen des Alkoholates über Vitriolöl im Vacuum (JAPP, *B.* 13, ?). Sie bildet ein bei 80° schmelzendes Pulver, das an der Luft in eine klebrige Masse übergeht.

Alkoholat $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$. Grofse rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in allen anderen Lösungsmitteln. Geht an der Luft bald in ein orangegelbes Gummi über. Wird von CrO_3 und Essigsäure glatt in Phenanthrenchinon umgewandelt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Phenanthren. Löst sich leicht in heifser Kalilauge; beim Erkalten scheiden sich flache, glänzende Nadeln eines Kaliumsalzes aus, das durch CO_2 zerlegt wird unter Abscheidung von $C_{16}H_{14}O_2$.

Acetat $C_{18}H_{16}O_3 = C_{16}H_{13}(C_2H_3O)O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen des Alkoholates $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$ mit Essigsäureanhydrid (JAPP, *B.* 10, 1307). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 103°. Löslich in Alkohol und Ligroïn.

Ammoniakderivate des Phenanthrenchinons (ZINCKE, *B.* 12, 1641; SOMMARUGA, *M.* 1, 146). Leitet man Ammoniakgas in eine warme, alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon, so scheidet sich das Imid $C_{14}H_9NO$ aus. Erhitzt man Phenanthrenchinon mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr, so entstehen die Verbindungen $C_{28}H_{16}N_2$, $C_{28}H_{19}N_3O$ u. a.

Phenanthrenchinonimid $C_{14}H_9NO = C_{14}H_8\langle{}^{O}_{NH}$ (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 51). Lange, glänzende, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 158—159° (Z.). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol oder conc. Salzsäure in NH_3 und Phenanthrenchinon. Mit kalten Säuren entstehen rothe Salze, die aber mit Wasser sofort Phenanthrenchinon abscheiden. Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid wirken wasserentziehend und erzeugen das

Anhydrid $C_{28}H_{16}N_2O = 2C_{14}H_9NO - H_2O$ (ZINCKE). Kleine, bräunliche Tafeln. Schmelzp.: 247°. Kaum löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in heifsem Benzol.

Diphenanthrenazotid $C_{28}H_{16}N_2$. *Darstellung.* Die mit Ammoniakgas gesättigte Lösung von 1 Thl. Phenanthrenchinon in 10 Thln. Alkohol wird 36 Stunden lang im Digestor auf 100° erhitzt. Beim Erkalten der Masse scheiden sich Krystalle von Diphenanthrenazotid und β-$C_{28}H_{19}N_3O$ aus, die man durch Eisessig trennt, in welchem sich nur β-$C_{28}H_{19}N_3O$ löst. In Alkohol gelöst bleiben α-$C_{28}H_{19}N_3O$ und $C_{14}H_{10}N_2$ (SOMMARUGA). — Sublimirt nicht unzersetzt in breiten, gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 400° (S.). Unlöslich in Essigsäure, sehr wenig löslich in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Zinkstaub. Indifferent.

Diphenanthrenoxytriimid $C_{28}H_{19}N_3O$. 1. α-Verbindung. *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diphenanthrenazotids wird destillirt und der hierbei sich abscheidende harzige Niederschlag mit kaltem Alkohol behandelt. Dadurch gehen ein Harz und Phenanthrendiimid $C_{14}H_{10}N_2$ in Lösung, während α-$C_{28}H_{19}N_3O$ zurückbleibt, das man aus heifsem Alkohol umkrystallisirt (SOMMARUGA). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 280°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; wenig löslich in Aceton. Bleibt beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure unverändert.

2. β-Verbindung. *Darstellung.* Siehe Diphenanthrenazotid. Die essigsauren Filtrate von der Darstellung des Diphenanthrenazotids werden abdestillirt, bis die Flüssigkeit zu stossen anfängt, und diese dann rasch abgekühlt. Es scheiden sich Krystalle von β-$C_{28}H_{19}N_3O$ ab, die man aus Eisessig, unter Zusatz von Zinkstaub, umkrystallisirt (SOMMARUGA). — Farblose, mikroskopische Nadeln. Schmilzt über 300°. Fast unlöslich in kaltem Eisessig und in kochendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub.

Phenanthrendiimid $C_{14}H_{10}N_2 = C_{14}H_8(NH)_2$ (?). *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diphenanthrenoxytriimids (s. d.) wird abdestillirt und der Rückstand in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Den Niederschlag löst man in heifsem Benzol und kühlt die Lösung ab, wobei Phenanthrendiimid auskrystallisirt (SOMMARUGA). — Röthliche Flocken. Schmilzt oberhalb 285°. Liefert mit HCl ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz.

Phenanthrenchinon und Methylamin (ZINCKE, *B.* 12, 1643). Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Alkohol und Methylamin scheiden sich gelbe Krystalle aus, die wahrscheinlich das Methylimid $C_{14}H_8O.N(CH_3)$ sind. In der Mutterlauge gelöst bleibt die Base $C_{16}H_{14}N_2$.

Phenanthrenchinonmethylimid $C_{14}H_{11}NO$ (?) krystallisirt aus Benzol in kleinen, bräunlichen Krystallen, die sich sehr schwer in Alkohol lösen. Von conc. Salzsäure werden sie in einen blauen Körper verwandelt (ein salzsaures Salz), der sich wenig in Wasser und Alkohol, aber leicht und mit tiefblauer Farbe in alkoholischer Salzsäure löst.

Base $C_{16}H_{14}N_2 = C_{14}H_8(N.CH_3)_2$. Grofse, farblose, glänzende Prismen. Schmelzp.: 185—186°. Leicht löslich in Alkohol. Starke Base. — $C_{16}H_{14}N_2.HCl$. Prismen, leicht

..h in Wasser, schwerer in Alkohol. — Das **Nitrat** krystallisirt in feinen Nadeln, die sich ..er in Wasser lösen.

Furfurenylamidophenanthrol $C_{19}H_{11}NO_2 = C_{14}H_8\langle{O \atop N}\rangle C.C_4H_3O$. *Bildung.* Ent..t aus Phenanthrenchinon, Furfurol und NH_3, analog dem Benzoylamidophenanthrol ..P, WILCOCK, *Soc.* 39, 227). — Seideglänzende Nadeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: .. Sublimirt leichter als die analoge Cumenylverbindung. Leicht löslich bei Siede..e in Fuselöl, Eisessig und Benzol; mäßsig löslich in $CHCl_3$, weniger in CS_2, sehr ..ig in Aether und Ligroïn, fast gar nicht in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist ..lichbraun und fluorescirt blau.

Phenanthrenbenzalchin $C_{35}H_{24}O = C_6H_5.CH(C_{14}H_9).OC_{14}H_9$ (?). *Bildung.* Bei ..ndigem Erhitzen von 1 Thl. Phenanthrenchinon mit 1½ Thln. reinem Benzaldehyd 250—270° (JAPP, *Soc.* 37, 661). $2C_{14}H_8O_2 + 6C_7H_6O + H_2O = C_{35}H_{24}O + 5C_7H_6O_2$. ..s Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, dann aus Steinkohlencumol und zuletzt aus .. umkrystallisirt. — Kleine, rechtwinkelige Tafeln. Schmelzp.: 329,5°. Spurenweise ..ich in kochendem Alkohol, etwas mehr in kochendem Eisessig, leichter in kochendem ..nol und CS_2. Sublimirt bei hoher Temperatur unter starker Zersetzung. Sehr be..dig. Zerfällt beim Kochen mit Chromsäuregemisch in Benzoësäure und Phenanthren..non. Beim Glühen mit Zinkstaub wird nur Phenanthren gebildet. Zinkäthyl wirkt ..t ein, auch Jodwasserstoff mit Phosphor sind bei 200° ohne Wirkung.

Benzenylamidophenanthrol $C_{21}H_{13}NO = C_{14}H_8\langle{O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Durch ..itzen eines Gemenges von Phenanthrenchinon, Benzaldehyd und conc. wässrigem Am..iak auf 100° (JAPP, *Soc.* 37, 668; JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 225). $C_{14}H_8O_2 + C_7H_6O$ $H_3 = C_{21}H_{13}NO + 2H_2O$. Das Produkt wird mit Wasser, dann mit Alkohol aus..cht und aus Benzol umkrystallisirt. — Farblose, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: .. Fast unzersetzt sublimirbar. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht ..ochendem Benzol und CS_2. Sehr beständig. Wird von Chromsäuregemisch in Phen..renchinon und Benzoësäure zerlegt. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Phen..ren. Zinkäthyl wirkt nicht ein. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali oder .. Erhitzen mit Salzsäure auf 250° tritt theilweise Zerlegung, unter Abscheidung NH_3 und Benzoësäure, ein.

Cumenylamidophenanthrol $C_{24}H_{19}NO = C_{14}H_8\langle{O \atop N}\rangle C.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Aus ..inaldehyd, Phenanthrenchinon und NH_3 (JAPP, WILCOCK). — Seideglänzende Nadeln .. Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich, in der Kälte, in Aether, CS_2, ..Cl_3, C_6H_6 und in kochendem Eisessig; wenig löslich in Alkohol und Ligroïn. Löst in kaltem Vitriolöl zu einer gelblichgrün fluorescirenden Flüssigkeit.

Phenanthrolchinon $C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3(OH)$. (ANSCHÜTZ, SIEMIENSKI, *B.* 13, 1180).

Isophenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation des Phenanthrens .. CrO_3 und Essigsäure bildet sich ein öliger Körper, der in den alkoholischen ..tterlaugen, welche beim Umkrystallisiren des Phenanthrenchinons erhalten werden, ..st bleibt. Durch Aether befreit man dieses Oel von einem Rückhalt an Phenanthren..ion. Es entspricht dann der Formel $C_{14}H_{10}O_2$ und liefert, beim Erhitzen mit Zink..ib, eine kleine Menge Phenanthren. Von CrO_3 und Eisessig wird es heftig angegriffen .. in Isophenanthrenchinon umgewandelt (HAYDUCK, *A.* 167, 185). — Gelbe ..stalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Wenig löslich in Wasser, reichlicher in Alka.., sehr leicht in heißsem Weingeist.

Chinone $C_{15}H_{10}O_2$.

. **Methylanthrachinon** $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H_4$. *Darstellung.* Man erwärmt eine alko..ische Lösung von Methylanthracen $C_{15}H_{12}$ mit roher Salpetersäure, verdampft den meisten ..ohol, fällt dann mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Sublimation (O. FISCHER, ..8, 675). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Ziemlich leicht löslich in Aether, ..ston, $CHCl_3$ und in siedendem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol.

Dibrommethylanthrachinon $C_{15}H_8Br_2O_2$. *Bildung.* Durch Kochen von Dibrom..thylanthracen mit Salpetersäure (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 11, 1606). — Sehr schwer ..ich.

Methylanthrachinondisulfonsäure $C_{15}H_8(HSO_3)_2O_2$. *Darstellung.* Durch mehr..ndiges Erhitzen von 1 Thl. Methylanthrachinon mit 5—6 Thln. rauchender Schwefelsäure auf ..—270° (O. FISCHER, *B.* 8, 675). — Das Calcium- und Baryumsalz sind in Wasser lös.. . Giebt beim Schmelzen mit Kali Methylalizarin.

Oxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3)OH.(CH_3 : OH = 2 : 3)$.

Bildung. Bei 2tägigem Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. o-Kresol $C_6H_4(CH_3)OH$, 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 100 Thln. Vitriolöl auf 160° (FRAUDE, *A.* 202, 163). Man gießt das Produkt in Wasser, filtrirt, behandelt Niederschlag und Filtrat mit Aether, vereinigt die ätherischen Auszüge und destillirt den Aether ab. Den Rückstand aus dem Aether löst man in Natronlauge, fällt die Lösung durch HCl und reinigt den Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren. — Sublimirt in goldgelben Blättchen. Erweicht bei 182° und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 260—262°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; löst sich in Alkalien und in Kalk- oder Barytwasser mit dunkelrothbrauner Farbe.

Bromoxymethylanthrachinon $C_{15}H_9BrO_3 = C_6H_4(CO)_2.C_6HBr(CH_3).OH(CH_3:OH:Br = 2:3:4)$. *Darstellung.* Durch 5stündiges Erhitzen von 4 Thln. Dibrom-o-Kresolphtalein $C_{22}H_{16}Br_2O_4$ mit 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 200 Thln. Vitriolöl auf 150° (FRAUDE, *A.* 202, 165). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205°. Geht beim Schmelzen mit Kali in Methylalizarin über.

Dioxymethylanthrachinone $C_{15}H_{10}O_4$. 1. Methylalizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(CH_3)(OH)_2(CH_3:OH:OH = 2:3:4)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Methylanthrachinondisulfonsäure (O. FISCHER, *B.* 8, 676), Oxymethylanthrachinon oder noch leichter von Bromoxymethylanthrachinon (FRAUDE, *A.* 202, 166) mit Kali. Man reinigt das Produkt durch Sublimiren. — Sublimirt in dunkel orangegelben Nadeln. Schmelzp.: 250—252°. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Löslich in Alkalien mit blauvioletter Farbe; bildet mit Kalk und Baryt blaue, unlösliche Salze. Färbt gebeizte Zeuge wie Alizarin.

2. Methylchinizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(C_6H_5)(CH)_2(OH:CH_3:OH = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erwärmen eines Gemisches von Hydrotoluchinon, Phtalsäureanhydrid und 8—10 Thln. Vitriolöl von 130° bis auf 150° (NIETZKI, *B.* 10, 2012). Man fällt das Produkt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit Wasser aus und behandelt ihn dann mit Benzol. — Lange, haarförmig gekrümmte, rothe Nadeln. Schmelzp.: 160°; Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Die Lösungen fluoresciren stark. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Methylanthracen.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185° (N.).

3. Chrysophansäure $C_{14}H_5(CH_3)(OH)_2O_2$. *Vorkommen.* In Flechten: Parmelia parietana (ROCHLEDER, HELDT, *A.* 48, 12; THOMSON, *A.* 53, 260), Squamaria elegans (THOMSON). In der Wurzel verschiedener Rheumarten (Rhabarber) (SCHLOSSBERGER, DOEPPING, *A.* 50, 213). In der Wurzel von Rumex obtusifolius (THANN, *A.* 107, 324). In den Sennesblättern (BATKA, *J.* 1864, 555). — *Bildung.* Bei der Oxydation einer kalischen Lösung von Chrysarobin an der Luft (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* 212, 36). — *Darstellung.* Man übergießt Chrysarobin mit ziemlich verdünnter Kalilauge und leitet Luft ein, bis die Lösung gleichmäßig roth geworden ist. Dann fällt man mit HCl und zieht den Niederschlag mit Ligroïn aus (LIEBERMANN, SEIDLER). — Darstellung aus Rhabarber: WARREN, H. MÜLLER, *J.* 1857, 516; und Reinigung des Produktes: ROCHLEDER, *B.* 2, 373. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) oder sechsseitige Tafeln (monokline Prismen) (aus Benzol). Schmelzp.: 162°. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung in Nadeln. Löslich in 224 Thln. siedenden Alkohols (von 86%), in 1125 Thln. bei 30° (WARREN, MÜLLER). Löslich in Aether, Benzol und Eisessig. Kaum löslich in kaltem Wasser. Löst sich in Vitriolöl unzersetzt mit tiefrother Farbe; löst sich sehr leicht in Kalilauge, schwerer in NH_3, mit dunkelrother Farbe; fast unlöslich in kalten Alkalicarbonaten. Wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, concentrirte Säure wirkt substituirend, ebenso Brom. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° entsteht Amidochrysophansäure. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Methylanthracen (LIEBERMANN, *A.* 183, 169). — Sehr schwache Säure; das Baryum- und Bleisalz sind unlöslich und werden schon durch CO_2 zerlegt.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$. Schmale, hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 202—204° (LIEBERMANN). Schwer löslich in Aether (PILZ, *J.* 1861, 392), leicht in Eisessig (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 11, 1607).

Dibenzoat $C_{29}H_{18}O_6 = C_{15}H_8(C_7H_5O)_2O_4$. Lange, unregelmäßige, sechsseitige Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Benzol (WARREN, H. MÜLLER, *J.* 1862, 323).

Tetrabromchrysophansäure $C_{15}H_6Br_4O_4$ (?) (SKRAUP, *J.* 1874, 889).

Tetranitrochrysophansäure $C_{15}H_6N_4O_{12} = C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$. *Darstellung.* Beim Erwärmen von Chrysophansäure mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, GIESEL, *A.* 1[illegible] 175). — Gelbe, sehr schmale Blättchen oder Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Essigsäure. Starke Säure; die Salze krystallisiren schlecht und sind in Wasser meist leicht löslich. Wird von NH_3 sofort zersetzt. Durch K_2S entsteht ein blaues, amorphes Reduktionsprodukt. — $K_2.C_{15}H_4N_4O_{12} + xH$[illegible] Dünne, rothe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in K_2CO_3. — Mg.A + xH[illegible]

›r lösliches, rothes Krystallpulver. — $Ca.\bar{A} + xH_2O$. Feine, rothe Nadeln (aus

ırysophansäure $C_{15}H_{11}NO_3 = CH_3.C_{14}H_5(OH)(NH_2)O_2$. *Bildung.* Beim Chrysophansäure mit starkem Ammoniak auf 200° (LIEBERMANN, *A.* 183, haltene Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag mit wenig salzsäure- ohol auf 50° erwärmt, dann in Barytwasser gelöst und die Lösung mit — Kleine, braune Blättchen (aus Alkohol). Zerfällt beim Behandeln mit :h in NH_3 und Chrysophansäure.

chrysophansäure (Chrysophanimidammoniak) $C_{15}H_{12}N_2O_2$. *Bildung.* in Krystallen ab beim Erhitzen von Chrysophansäure mit nicht zu viel (LIEBERMANN). $C_{15}H_{10}O_4 + 2NH_3 = C_{15}H_{12}N_2O_2 + 2H_2O$. Die ausgeschie- lle werden mit HCl behandelt, dann in kaltem Barytwasser gelöst und aus urch HCl gefällt. — Löslich in kaustischen Alkalien und in Barytwasser. ochen mit Alkalien und Säuren in NH_3 und Amidochrysophansäure gespalten.

ırysophansäureimid $C_{17}H_{11}NO_3 = C_{15}H_8(C_2H_3O)NO_2$. *Bildung.* Beim Diamidochrysophansäure mit Essigsäureanhydrid. $C_{15}H_{12}N_2O_2 + (C_2H_3O)_2O + NH_4.C_2H_3O_2$ (LIEBERMANN). Das Produkt wird mit $CHCl_3$ gewaschen. etallglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$). Unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, ig löslich in $CHCl_3$ mit grüner Farbe. Löst sich in Vitriolöl mit brauner

obin $C_{30}H_{26}O_7 = O\left[CH\left\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_2(CH_3OH)}\right\rangle CH.OH\right]_2$. *Vorkommen.* Im Goa- apulver (pulverige Ausscheidung in den Markhöhlungen einiger Bäume ıgelim amargoso]; Indien, Brasilien) (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* 212, 29). *ng.* Man kocht Goapulver mit Benzol aus, verdunstet die Benzollösung und ıs Ausgeschiedene wiederholt aus Eisessig um. — Kleine, gelbe Blättchen und Eisessig). Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwerer ıd Aether. Schmelzp.: 170—178°. Unlöslich in Wasser und NH_3, löslich it gelber Farbe. Unlöslich in sehr verdünnter Kalilauge; löst sich in stärkerer ırbe und stark grüner Fluorescenz; Luft in die kalische Lösung geleitet ›ophansäure. $C_{30}H_{26}O_7 + 4O = 2C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O$. Giebt beim Schmelzen braune Masse (Chrysophansäure liefert hierbei eine blaue Masse). Subli- tarker Verkohlung, in gelben Blättchen. Hierbei wird zugleich wenig eines ttchen krystallisirenden Körpers $C_{15}H_{12}$ erhalten. Geht beim Erwärmen äure (spec. Gew. = 1,4) in Tetranitrochrysophansäure über. Liefert beim Zinkstaub Methylanthracen.

›tat $C_{38}H_{34}O_{11} = C_{30}H_{22}(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.* Durch Kochen von Chrys- ‹säureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, SEIDLER). — Gelbliche Prismen. 28—230°. Schwer löslich in Alkohol (mit blauer Fluorescenz), leichter in rd von CrO_3 und Essigsäure zu Chrysophansäurediacetat oxydirt.

ıethylanthrachinon (Emodin) $C_{15}H_{10}O_5 = C_{14}H_4(CH_3)(OH)_3O_2$. *Vor-* der Rhabarberwurzel (WARREN, MÜLLER, *J.* 1857, 517). In der Faulbaumrinde ngula) (LIEBERMANN, WALDSTEIN, *B.* 9, 1775). — *Darstellung.* Man erschöpft mit verdünnter Natronlauge, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den iederholt aus absol. Alkohol um. — Bei der Darstellung aus Rhabarber wird das gt mit Chrysophansäure erhalten. Um es von dieser zu befreien, kocht man es lässt erkalten. Die Chrysophansäure scheidet sich dann aus, während das Emodin ınd aus der Lösung durch Säuren gefällt wird (ROCHLEDER, *B.* 2, 373). — seideglänzende Nadeln; monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 245— MANN, *A.* 183, 161). Mäfsig löslich in Benzol, leichter in Alkohol und Eis- in verdünntem Ammoniak mit kirschrother Farbe. Liefer beim Glühen b Methylanthracen.

$C_{17}H_{12}O_6 = C_{15}H_9(C_2H_3O)O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Emodin mit drid auf 150—160° (LIEBERMANN). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.:

ıt $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Emodin ınhydrid auf 175° (LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. von Kalilauge leicht verseift.

ıylanthrachinon (o-Methylanthrachinon) $C_{15}H_{10}O_2$. Wurde beim Ver- Anthracen auf Alizarin, im Grofsen, als Nebenprodukt erhalten (ZINCKE, FF, *B.* 10, 1485). — Hellgelbe, lange, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). 77—179°. Sublimirt in fast farblosen Nädelchen.

ıthrachinon $C_{15}H_{10}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von **Methanthren**

(aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$. Unlöslich in wässriger Kalilauge, löslich in alkoholischer Kalilauge. Liefert mit Acetylchlorid ein krystallisirtes, goldgelbes Acetylderivat.

CCXVI. Chinon $C_nH_{2n-24}O_2$.

Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine heiße, eisessigsaure Lösung von Pyren $C_{16}H_{10}$ (GRAEBE, *A.* 158, 295). — Rothe Nadeln oder Säulen (aus Eisessig). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, ziemlich leicht in heißer Essigsäure, sehr leicht in Nitrobenzol. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe. Sublimirt nicht unzersetzt in rothen Nadeln.

Phenylennaphtylenoxydchinon $C_{16}H_8O_3$ — s. S. 1358.

CCXVII. Chinon $C_nH_{2n-26}O_2$.

Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eisessigsaure Lösung von Chrysen $C_{18}H_{12}$ (LIEBERMANN, *A.* 158, 309). Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt den Niederschlag in wenig kaltem Vitriolöl auf, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt das ausgefällte Chrysochinon wiederholt aus Benzol um. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 235° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 284). Sublimirt in rothen Nadeln. Mäßig löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig; sehr schwer in Aether und CS_2. Löslich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe; auf Zusatz von Wasser wird das gelöste Chrysochinon gefällt und die Lösung wird farblos (sehr empfindliche Reaktion). Geht beim Glühen mit Zinkstaub in Chrysen über. Liefert beim Glühen mit Natronkalk Phenylnaphtalin $C_{16}H_{12}$. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt. Beim Erhitzen von Chrysochinon mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 200° entstehen Dichlorchrysochinon und Dekachlorchrysen. Bildet mit Alkalidisulfiten farblose, in Wasser lösliche Verbindungen, die sich nur bei Gegenwart von Alkalidisulfit halten, beim Auswaschen mit reinem Wasser aber Chrysochinon abscheiden (GRAEBE, *B.* 7, 784) (Trennung des Chrysochinons vom Chrysen). Wandelt sich beim Kochen mit Zinkstaub in Kalilauge (LIEBERMANN) oder beim Erhitzen mit wässriger, schwefliger Säure auf 100° (GRAEBE) in farbloses Chrysohydrochinon um. Dieses ist farblos, geht aber beim Erhitzen auf 200° oder durch Schütteln seiner Lösung in Vitriolöl wieder in Chrysochinon über.

Dichlorchrysochinon $C_{18}H_8Cl_2O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chrysochinon mit (2 Mol.) PCl_5 und überschüssigem $POCl_3$ auf 200° (LIEBERMANN). — Hellgelbe Flocken. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in CS_2 und $POCl_3$.

Dibromchrysochinon $C_{18}H_8Br_2O_2$. *Darstellung.* Durch Uebergießen von Chrysochinon mit Brom (ADLER, *B.* 12, 1892). — Kleine, rothe Blättchen (aus CS_2). Löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether, ziemlich leicht in CS_2. Schmelzp.: 160—165°.

Dinitrochrysochinon $C_{18}H_8(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Chrysochinon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ADLER). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 230°. Mäßig löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Aether.

Tetranitrochrysochinon $C_{18}H_6(NO_2)_4O_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Chrysochinon mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN). — Orangegelb; schwer löslich.

Chrysochinondisulfonsäure $C_{18}H_8O_2(HSO_3)_2$. — $Ba.C_{18}H_8S_2O_8$. Reguläre Oktaëder. Sehr unbeständig (ADLER).

Chinon $C_nH_{2n-30}O_2$.

Dinaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$ — s. S. 1725.

CCXVIII. Chinon $C_nH_{2n-32}O_2$.

Picechinon $C_{22}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Picen $C_{22}H_{14}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BURG, *B.* 13, 1836). — Dunkelorangerothes Krystallpulver (aus Eisessig). Sublimirt

nt unzersetzt in rothen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisig, darin leicht löslich in der Wärme. Löslich in reinem Vitriolöl mit grüner, in nem Vitriolöl mit schmutzig violetter Farbe.

Chinon $C_nH_{2n-34}O_2$.

rbindung $C_{26}H_{18}O_4$ — s. S. 1371.

CCXIX. Chinon $C_nH_{2n-38}O_2$.

inon $C_{32}H_{26}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes $C_{32}H_{28}$ mit CrO_3 d Essigsäure (CARNELLEY, *Soc.* 37, 713). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). hmelzp.: 180°. Mäfsig löslich in Alkohol.

Campherarten.

Die Campherarten können als Additionsprodukte aromatischer Verbindungen aufgest werden. Es sind feste, flüchtige Körper von besonderem Geruche. Die Mehrzahl n ihnen verhält sich wie tertiäre Alkohole der Fettreihe. Sie verbinden sich mit uren, unter Wasseraustritt, zu zusammengesetzten Aethern und spalten sich, beim Bendeln mit wasserentziehenden Mitteln, in Kohlenwasserstoffe und Wasser. Der gehnliche oder Laurineencampher hat einen mehr ketonartigen Charakter. Er lässt sich rch Natrium in das wasserstoffreichere Borneol überführen, verbindet sich nicht mit uren, wird aber von wasserentziehenden Mitteln leicht in Kohlenwasserstoffe und asser zerlegt.

CCXX. Campher $C_nH_{2n}O$.

enthol (Pfefferminzcampher) $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}.OH$. *Vorkommen.* Im Pfefferinzöl, das durch Destillation des frischen, in die Blüthe schiefsenden Krautes von entha piperita mit Wasser gewonnen wird. Das Oel ist ein Gemenge von Menthol und nen flüssigen Terpen $C_{10}H_{16}$ (DUMAS, *A.* 6, 252; BLANCHET, SELL, *A.* 6, 291; WALTER, . 28, 312; 32, 288; KANE, *A.* 32, 285). Man unterscheidet im Handel amerikanisches, utsches und englisches (Cambridge-, Mitcham-) Oel. Letzteres ist das geschätzteste. nthält eine Pfefferminzöl nur wenig Terpen — wie das chinesische und japanesische — ist es bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch. — Es findet eine ausgehnte Verwendung in der Parfümerie. — *Darstellung.* Man scheidet das Menthol aus dem efferminzöl durch Abkühlen oder durch fraktionnirte Destillation ab. In letzterem Falle geht nächst das Terpen über. — Nach Pfefferminzöl riechende Säulen. Schmelzp.: 36°; edep.: 210° (OPPENHEIM, *A.* 120, 351); Schmelzp.: 42°; Siedep.: 212° (BECKETT, RIGHT, *J.* 1876, 504; ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50). Spec. Gew. = 0,890 bei 15° (ORIYA, *Soc.* 39, 77). Linksdrehend; $[\alpha]_D = -59,6°$. Verbrennungswärme (für 1 Mol. Grammen) = 1509,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 23, 387). Wenig löslich in Wasser, sehr cht in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn, Eisessig, conc. Salzsäure. Natrium (1 At.) löst h in geschmolzenem Menthol unter Wasserstoffentwickelung. P_2O_5 bewirkt Spaltung Wasser und Menthen. Mit PCl_5 entsteht Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$. Liefert beim hitzen mit Chromsäuregemisch Menthon $C_{10}H_{18}O$. Beim Erwärmen von Menthol it dem 5-fachen Volumen rauchender Salpetersäure wird ein explosives Oel $C_{10}H_{19}.O_2$ (?) gebildet, vom spec. Gew. = 1,061 bei 15°, das mit Alkohol und Aether mischbar , sich aber nicht in Wasser löst. Von Zink und Schwefelsäure wird es in ein Oel $C_{10}H_{19}.NH_2$ übergeführt, das bei 185—190° siedet (M.). Wendet man 20 Vol. rauchende lpetersäure auf 1 Vol. Menthol an, so entsteht eine zweibasische Säure $C_5H_8O_4$, die e Normalbrenzweinsäure bei 96,5° schmilzt und sich in Wasser und Alkohol löst, deren ryum- und Silbersalz aber schwer lösliche Niederschläge sind (M.). Brom, in eine

(HANBURY). — Dreht so viel nach links als das gewöhnliche Borneol nac
bei der Oxydation mit Salpetersäure linksdrehenden Campher $C_{10}H_{16}O$.

3. **Inaktives Borneol.** *Bildung.* Bei der Destillation von Roh
der Einwirkung von Vitriolöl auf Terpentinöl) (ARMSTRONG, TILDE
— Schmelzp.: 198—199°. Entspricht ganz dem gewöhnlichen Borneol,
inaktiv.

4. **Baldrianöl.** Der bei 205—215° siedende Antheil des ätherischen
von Valeriana officinalis hält flüssiges Borneol (BRUYLANTS, *B.* 11, 45
sich mit HCl zu $C_{10}H_{17}Cl$. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Zer
in Wasser und Terpen $C_{10}H_{16}$. Liefert bei der Oxydation mit Chroms
pher $C_{10}H_{16}O$, Ameisensäure, Essigsäure und Isovaleriansäure.

5. **Cajeputol.** Das Cajeputöl wird durch Destillation der Blätter,
von Melaleuca Cajeputi *Roxb.* (Molukken) bereitet. Wird in der Medici
cajeputi) und besteht aus $C_{10}H_{18}O$ (BLANCHET, *A.* 7, 161). Das O
Leucodendron *L.* (Molukken) besteht zu $^2/_3$ aus $C_{10}H_{18}O$ und zu $^1/_3$
siedenden Antheile (SCHMIDL, *J.* 1860, 480). — Flüssig; Siedep.: 175°; s
bei 17° (S.). Zerfällt bei der Destillation über P_2O_5 in Cajeputen
160—165°; spec. Gew. = 0,850 bei 15°; giebt mit HCl keine krystallis
Isocajeputen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 0,857 bei
cajeputen $C_{20}H_{32}$ (Siedep.: 310—316°; Dampfdichte = 7,96; unlös
Cajeputol, über glühenden Natronkalk geleitet, liefert ein Oel $C_{18}H_{24}$
Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Mit verd. Schwefelsäur
Berührung entsteht das Hydrat $C_{10}H_{18}O.2H_2O$; Vitriolöl in siedendes C
wandelt dieses in eine bei 170—175° siedende Flüssigkeit $C_{20}H_{34}O$ (?) un
5,2 entsprechend der Formel $^1/_2C_{20}H_{34}O$).

Beim Behandeln von Cajeputol mit Brom entsteht Cajeputenbr
das aus Alkohol krystallisirt, bei 60° schmilzt und beim Sieden mit Ka
ändert wird (SCHMIDL). Nach WRIGHT und LAMBERT (*B.* 7, 598)
direkt 2 Atome Brom auf; die entstandene Verbindung $C_{10}H_{18}Br_2O$
Destillation in Wasser, HBr und Cymol $C_{10}H_{14}$. Jod wirkt unter Erwärn
ein und scheidet die Verbindung $C_{10}H_{17}J + {}^1/_2H_2O$ ab, welche bei
aus Alkohol in gelbgrünen, metallglänzenden Prismen krystallisirt und sic
leicht zersetzt. Bei längerem Stehen eines Gemisches von Cajeputol, J
scheidet sich die Verbindung $C_{10}H_{16}.HJ$ aus, die sich in Alkohol
schwarze metallglänzende Krystalle bildet und durch siedende Kalilau

Citronellol. *Vorkommen.* Im Citronellaöl (von Andropogon Nardus *L.*, Ceylon, pore) (WRIGHT, *J.* 1875, 852; vgl. GLADSTONE, *J.* 1872, 815). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 210°. Liefert mit P_2S_5 ein Gemenge von Terpenen. Mit PCl_5 entein Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$, welches sich beim Erhitzen in HCl und $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: .73°) zersetzt. Das bei der Einwirkung von Brom auf Citronellol entstehende rt zersetzt sich beim Erhitzen in HBr und Cymol $C_{10}H_{14}$.

Corianderöl $C_7H_{13}.C.CH(CH_3).OH$ (?). *Darstellung.* Durch Destillation der zern Früchte von Coriandrum sativum (KAWALIER, *J.* 1852, 624; GROSSER, *B.* 14, 2485). — in Oel $C_{10}H_{18}O$, das nur unter 150° unzersetzt flüchtig ist. Bei der Destillation es ein bei 165—170° siedendes Condensationsprodukt $C_{20}H_{34}O$ und ein bei 96° siedendes Oel $(C_{10}H_{18}O)x$. Natrium löst sich in Corianderöl unter Bildung a.$C_{10}H_{17}O$, das auf Zusatz von Salzsäure das Condensationsprodukt $C_{20}H_{34}O$ abt. Erhitzt man Corianderöl mit Natrium auf 150—170°, so resultirt ein Harz, elchem durch Salzsäure ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 178—180°) und Polyterpene hieden werden. Terpen und Polyterpene entstehen auch durch zweitägiges Erhitzen orianderöl, im Rohr, auf 200°. Durch P_2O_5 wird Corianderöl in Wasser und ein . zerlegt. Verdünnte Salpetersäure wirkt explosionsartig auf Corianderöl ein. Mit verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung entstehen CO_2, Essigsäure und Oxalsäure. Chamäleonlösung (ohne Zusatz von Alkali) wird zunächst ein Keton $C_{10}H_{16}O$ gedas durch mehr $KMnO_4$ zu CO_2, Essigsäure, Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$ und ure oxydirt wird. Mit Jod in Berührung verpufft Corianderöl sehr heftig. Es irt lebhaft HCl und HJ unter Bildung von $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{17}J$. Beim Erhitzen isessig auf 150—180° entsteht das Anhydrid $C_{20}H_{34}O$, während beim Erhitzen mit äureanhydrid auf 130—140° ein nicht unzersetzt bei 228—236° siedendes Acetat $)_2.C_{10}H_{17}$ gebildet wird (GR.)

hlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in abgekühltes deröl (GROSSER). — Gelbliche, campherähnliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,9527 °. Verliert beim Erwärmen Salzsäure.

odid $C_{10}H_{17}J$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HJ in stark gekühltes Corianderöl SER). — Gleicht dem Chlorid. Explodirt heftig schon unter 100°. Zersetzt sich bald beim Aufbewahren, unter Abscheidung von Jod und, liefert dann bei der lation Cymol.

Galgantöl. Wird durch Destillation der Galangawurzel (von Alpinia officinarum *Fl.*) a) mit Wasser bereitet. Hält $C_{10}H_{18}O$ (VOGEL, *Berzel. Jahresb.* 24, 479).

Geraniol. *Vorkommen.* Im indischen Geraniumöl, das aus Andropogon Iwaranund A. schoenanthus gewonnen wird (JACOBSEN, *A.* 157, 232). Dient zum Veren des Rosenöls. Im deutschen und französischen Geraniumöl (aus den Blättern Blüthen von Pelargonium Radula), neben Pelargonsäure (GINTL, *J.* 1879, 941). — ig. Siedep.: 232—233°; spec. Gew. = 0,8851 bei 15°; = 0,8813 bei 21°. Riecht nach . Mischbar mit Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser. Bleibt bei —15° flüssig. t beim Behandeln mit $KMnO_4$ oder beim Schmelzen mit Kali Isovaleriansäure; bei xydation mit Chromsäuregemisch werden Essigsäure, neben etwas Isovaleriansäure Bernsteinsäure, gebildet. Mit Salpetersäure erhält man Nitrobenzol, Oxalsäure und e Produkte. Inaktiv. Verbindet sich mit Säuren. Zerfällt mit $ZnCl_2$ in Wasser Geranièn $C_{10}H_{16}$. — $2C_{10}H_{18}O.CaCl_2$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen und beim giefsen mit Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in Geraniol (JACOBSEN). elbliches Oel; bleibt bei —15° flüssig. Riecht campherartig. Spec. Gew. = 1,020 0°. Inaktiv. Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt an alkoholische Silberlösung solles Chlor ab. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in HCl und Geäther.

Das Bromid $C_{10}H_{17}Br$ und **Jodid** $C_{10}H_{17}J$ entstehen schon beim Zusammenbringen Chlorids mit den alkoholischen Lösungen von KBr oder KJ in der Kälte. Es sind leicht zersetzbare Flüssigkeiten.

Geraniolàther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Geraniol mit 3—4 Thln. Wasser auf 180—200° (JACOBSEN). — Pfefferminzartig riechende igkeit. Siedep.: 187—190°. Leichter als Wasser.

Geraniolsulfid $C_{20}H_{34}S = (C_{10}H_{17})_2S$. *Darstellung.* Aus Geraniolchlorid und alkohon Schwefelkalium (JACOBSEN). — Unangenehm riechendes Oel. Schwerer als Wasser. t bei der Destillation Geranièn $C_{10}H_{16}$. Giebt mit $HgCl_2$ eine in Alkohol unlös Verbindung.

Hopfenöl. *Darstellung.* Durch Destillation der frischen Hopfenzapfen mit Wasser. — ht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 175°) und einem bei 210° siedenden Oel $C_{10}H_{18}O$

Chloralkoholatcampher $C_2HCl_3O.C_2H_6O + C_{10}H_{16}O$ (?). Flüssig; —20°. Spec. Gew. 1,1777. $[\alpha]_D = 36,9°$ (ZEIDLER).

Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von 1 $1^1/_2$ Thl. PCl_5 in der Kälte (SPITZER, *A.* 196, 262). Erwärmt sich das HCl aus, und man erhält chlorreichere Produkte, aber keinen Körper (*M.* 1, 319; vrgl. PFAUNDLER, *A.* 115, 29). Unterwirft man in le Produkt der Destillation, so geht Cymol $C_{10}H_{14}$ über (LUGININ, LIPI 260). Dasselbe Chlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsteht beim Chloriren vonBorne (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 361). — Feine Nadeln (aus Alkohol); rh (aus Aether oder $POCl_3$). Schmelzp.: 155—155,5°. Ziemlich leicht sehr leicht in Aether. Verliert im feuchten Zustande sehr leicht H(mit Wasser, im Rohr, tritt HCl aus und es entsteht ein sauerst (Campher?). Beim Schmelzen mit Natrium wird Camphen $C_{10}H_{16}$, n und einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (?), gebildet. Aus Campherchl und Natrium entstehen Homologe des Camphens; bei Anwendung Aethylcamphen $C_{10}H_{15}.C_2H_5$. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 (ein flüchtiges Oel $C_{24}H_{35}ClO_8$ (BALLO, *A.* 197, 336).

Monochlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$. *Darstellung.* Durch Eintrage eine concentrirte, wässrige Lösung von unterchloriger Säure (WHEELER, *A.* tallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°; zerlegt sich bei 200° unter HCl. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure angegriffen. Scheidet beim Kochen mit Alkohol und Silbernitrat AgC Erhitzen mit alkoholischem Kali in Oxycampher über.

Campherbromid $C_{10}H_{16}O.Br_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen Campher in $CHCl_3$ mit Brom (SWARTS, *J.* 1862, 462; LAURENT, *Berz.* Rothes Krystallpulver. Zersetzt sich an der Luft äußerst schnell von Brom. Zerfällt beim Erhitzen für sich in HBr und

Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$. *Darstellung.* Man übergießt allmählic mit 12 Thln. Brom, erhitzt das Gemenge auf 130° und löst es dann in 12 ausgeschiedenen Krystalle werden aus Ligroïn oder Alkohol umkrystallisirt (M Aus den Mutterlaugen scheidet sich ein Oel ab, welches beim Erhitzen Bromcampher liefert (GAULT, *J.* 1874, 538). — Man löst 30 Thle. Campher in 18 Thln. Chloroform und destillirt dieses nach einigen Stunden ab. De findliche Bromcampher wird mit Alkohol gewaschen und aus Aether umk

ppen (SWARTS, *J.* 1862, 463; *Z.* 1866, 628). — $C_{10}H_{15}BrO.Br_2$ (?). Krystallinische e (PERKIN, *A. Spl.* 4, 126). Ist flüssig und sehr unbeständig (SWARTS, *Z.* 1866, 628).

Dibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$ (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 205). 1. α-Dibromcher. *Darstellung.* Man erhitzt Monobromcampher mit (1 Mol.) Brom 6—8 Stunden auf 120° und lässt den erhaltenen Syrup längere Zeit stehen. Es scheidet sich α-Dibromer ab, den man aus Alkohol umkrystallisirt (KACHLER, SPITZER). — Rhombische Krystalle igroïn) (ZEPHAROVICH, *M.* 3, 231). Schmelzp.: 61°. Mit Wasserdämpfen flüchtig, t sich bei der Destillation für sich. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, , Essigäther und Ligroïn. Wird von Wasser bei 120° kaum angegriffen. Liefert Kochen mit alkoholischem Kali Monobromcampher (R. SCHIFF, *B.* 14, 1379). Wird, oholisch-ätherischer Lösung, von Natriumamalgam in Monobromcampher und end- Campher zurück verwandelt. Wird von gewöhnlicher Salpetersäure nicht ange- ; beim Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen conc. und rauchender ersäure entsteht ein brom- und stickstoffhaltiges Oel, das mit Wasserdämpfen ig ist. PCl_5 wirkt auf α-Dibromcampher nicht ein. Mit Natrium und CO_2 wird hocarbonsäure gebildet.

β-Dibromcampher. *Bildung.* Beim Erhitzen von Monobromcampher oder romcampher mit überschüssigem Brom auf 120—125° (K., S.). — *Darstellung.* Man in Röhren von 75—80 cm Länge und 15—17 mm innerem Durchmesser ein Gemenge 1 g Bromcampher und 15 g Brom 10—12 Stunden lang auf 125—130°. Der Röhreninhalt mit absolutem Alkohol und etwas Aether versetzt und der gefällte Niederschlag aus absoAlkohol umkrystallisirt (KACHLER, SPITZER). — Tafeln des rhombischen Systems (aus ol) (ZEPHAROVICH, *M.* 3, 231). Schmelzp.: 115°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. g löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Essigäther und Ligroïn, er in Aether. Wird von PCl_5 nicht angegriffen, auch nicht von Wasser bei 130°. t beim Kochen mit alkoholischem Kali KBr und ein Oel aber keinen Bromcampher. Natrium und CO_2 entstehen Harze, aber keine Camphocarbonsäure. Rauchende tersäure erzeugt Dibromnitrocampher. Mit Natriumamalgam werden Campher und ; Oxycampher gebildet.

Jodcampher $C_{10}H_{15}JO$. *Bildung.* Durch Behandeln von Natriumcampher mit oder mit Jodcyan (HALLER, *J.* 1878, 643). — Monokline (?) Krystalle. Schmelzp.: 14°. Zersetzt sich gegen 150°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und ol.

Nitrocampher $C_{10}H_{14}NO_3 = C_{10}H_{15}(NO_2)O$. *Darstellung.* Beim Vermischen von Bromampher mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln desselben, in ätherischer Lösung, mit Zink Schwefelsäure (R. SCHIFF, *B.* 13, 1403). — Bröcklige Substanz. Schmelzp.: 83°. Phenol- ; löst sich sehr leicht in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Die wässrige ng wird von Eisenchlorid granatroth gefärbt. Liefert beim Erhitzen mit Salpeter- Camphersäure. Zerfällt beim Erhitzen im Wasserdampfstrome in Camphersäure, deren Anhydrid und NH_3. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Wird Natriumamalgam zu Amidocampher reducirt.

Bromnitrocampher $C_{10}E_{14}BrNO_3 = C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$. *Darstellung.* Entsteht, neben hersäure, beim Erwärmen von Bromcampher mit Salpetersäure (R. SCHIFF, *B.* 13, 1402). — talle. Schmelzp.: 104—105°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Alkalien Säuren. Entwickelt beim Erhitzen für sich oder mit Vitriolöl Brom und salpetrige pfe. Wird von Reduktionsmitteln, auch durch alkoholische Kalilauge, zunächst in campher übergeführt.

Dibromnitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2NO_3 = C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$. *Bildung.* Bei längerem en von β-Dibromcampher mit rauchender Salpetersäure (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—126°.

Amidocampher $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{15}(NH_2)O$. *Darstellung.* Durch Behandeln einer Lösung Nitrocampher in Kalilauge mit Natriumamalgam (R. SCHIFF). — Wachsartig. Riecht durchgend. Siedet unzersetzt bei 246,4°. Starke Base. Bläut Lackmus. Entwickelt mit Cl_3 und alkoholischem Kali Geruch nach Carbylaminen. Reducirt FEHLING'sche ng, Silber- und Quecksilbersalze ganz wie Hydroxylamin. Liefert mit salpetriger e Oxycampher. Zersetzt sich langsam unter Entbindung von NH_3. Beim Destilliren salzsauren Salzes mit Wasser entstehen die Körper $C_{20}H_{31}NO_2$ und $C_{10}H_{15}N$. — $_{17}NO.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Camphimid $C_{10}H_{15}N$. *Darstellung.* Man destillirt salzsauren Amidocampher mit er, so lange noch gelbe Nadeln von Dicamphorilimid übergehen. Aus dem Rückstand det Kalilauge Champhimid ab (R. SCHIFF, *B.* 13, 1406). — Fest. Riecht coniinartig; ; mit HNO_2 Diazocampher. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Dicamphorilimid $C_{20}H_{31}NO_2$. *Darstellung.* Siehe Camphimid. — Gelbe, lange eln. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Säuren.

Cyancampher $C_{10}H_{15}(CN)O$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Cyan frisch bereiteten Natriumcapher (HALLER, *J.* 1878, 644). — Grofse, rechtwinkelige, spitzte Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 127—128°. Siedet unter Zersetzung bei Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und in Natronlauge. Lässt sich der N lösung durch Aether entziehen. Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3 und Oxyca carbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$.

Bromcyancampher $C_{10}H_{14}Br(CN)O$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösu Cyancampher in CS_2 mit Brom (HALLER, *J.* 1878, 644). — Glänzende Krystalle. Sehr löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$.

Diazocampher $C_{10}H_{14}N_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösu salzsaurem Camphimid mit KNO_2 bei 0° (R. SCHIFF, *B.* 14, 1375). — Grofse, gelbe (aus Aether). Schmelzp.: 73—74°. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Amidoca reducirt. Zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und Dehydrocampher.

Dehydrocampher $C_{10}H_{14}O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diazocampher auf 1 SCHIFF, *B.* 14, 1376). $C_{10}H_{14}N_2O = C_{10}H_{14}O + N_2$. — Krystallinisch. Schmelzp.: Riecht wie Campher. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich kohol u. s. w. PCl_5 wirkt in der Wärme ein, ohne HCl zu entwickeln.

Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2 = C_{10}H_{15}(OH)O$. 1. Aus Chlorcampher. *Darst* Durch Erhitzen von Chlorcampher mit alkoholischer Kalilauge auf 80° (WHEELER, *J.* 1 — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 137°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht nach C Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

2. Aus β-Dibromcampher. *Darstellung.* Man übergiefst 15 g β-Dibromcampl Alkohol (von 45 %) und etwas Aether, giebt 120 g 2-procentiges Natriumamalgam hinzu us Dann giebt man wieder 120 g Natriumamalgam hinzu, kocht 6 Stunden lang und verdunstet im Wasserbade. Den Rückstand übersättigt man mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether au ätherische Auszug wird destillirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 216). — Gelbliche flüssiges Oel. Siedep.: 258—260°. Riecht terpentinölartig. Verbindet sich mit A und Baryt.

3. Aus Amidocampher. *Bildung.* Entsteht, neben viel Camphersäure, bei leiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von Amidocampher (R. SCH 13, 1404). — Krystalle. Schmelzp.: 154—155°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Lö Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

4. Aus Camphen $(C_{10}H_{16})_x$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten. Oxydation von Camphen (aus Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ dargestellt) mit Chrom misch (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 358). — Nadeln. Schmelzp.: 59—61°. Sch lich in kochendem Wasser, leicht in Alkokol; löslich in kochendem Barytwasser.

5. Campherol — s. Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ S. 1614.

6. Oxyisocampher aus Borneol. *Bildung.* Das Acetat entsteht beim V einer Lösung von 1 Thl. Borneolacetat in 4 Thln. Eisessig mit einer Lösung von CrO₃ in (4 Thln.) Eisessig (SCHRÖTTER, *M.* 2, 226). Das Acetat wird mit Kalilau seift. — Gelbliche, krystallinische Masse. Riecht vanilleähnlich. Schmilzt unte weiser Zersetzung bei 248—249°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Wasser, l Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Wird von S säure zu Camphonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ oxydirt. Liefert mit PCl_5 ein dickflüssiges $C_{10}H_{14}Cl_2$.

Acetat $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{15}O.C_2H_3O_2$. Prismatische Krystalle (aus Aether). Sch 69°; Siedep.: 273,5° (cor.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Ae

Aethylcampher $C_{12}H_{20}O = C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$. *Bildung.* Beim Behandeln von N campher mit Aethyljodid (BAUBIGNY, *Z.* 1866, 409). — Flüssig. Siedep.: 226—229° BIGNY, *Z.* 1868, 298). Spec. Gew. = 0,946 bei 22°. Rechtsdrehend. Riecht nac pher. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Sehr beständig. Wird von säureanhydrid bei 230° nicht angegriffen.

Isoamylcampher $C_{15}H_{26}O = C_{10}H_{15}(C_5H_{11})O$. *Darstellung.* Aus Natriumcamp Isoamyljodid (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 299). — Flüssig. Siedep.: 277,5° (cor.) bei 736

Thiocampher $C_{10}H_{16}S$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Campher mit lischem Schwefelammonium auf 130° (SCHLEBUSCH, *B.* 3, 593). — Dem Salmiak Krystalle (aus Alkohol). Destillirt zum Theil unzersetzt gegen 220°.

2. **Linkscampher.** *Vorkommen.* Neben einem Terpen $C_{10}H_{16}$, im ätherisch der Matricaria Parthenium *L.*, dargestellt durch Destillation der kurz vor der Bl gesammelten Blätter mit Wasser (CHAUTARD, *J.* 1863, 555). — ***Bildung.*** Bei de dation von Camphen (aus linksdrehendem Terpentinöl bereitet) mit Chromsäure (RIBAN, *Bl.* 24, 19). Linksborneol giebt bei der Oxydation nur gewöhnlichen, drehenden Campher (MONTGOLFIER, *A. ch.* (5) 14, 29). — Gleicht ganz dem gewöh

apher, schmilzt wie dieser bei 172° (cor.) (RIBAN), bei 175° (CHAUTARD), Siedep.: °; spec. Gew. = 0,9853 bei 18° (CH.). Dreht ebensoviel nach links wie der gewöhn- Campher nach rechts. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert der Oxydation mit Salpetersäure linksdrehende Camphersäure.

. **Inaktiver Campher.** *Bildung.* Bei der Oxydation von inaktivem Camphen $C_{10}H_{16}$ CrO_3 (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 13, 1756). — Gleicht ganz dem gewöhnlichen Campher, ist aber bei der Oxydation eine Camphersäure, die bei 202° schmilzt.

. **Alantol.** *Vorkommen.* In der Alantwurzel (von Inula Helenium) (KALLEN, 6, 1508). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Wasser destillirt und die über- ende Masse abgepresst. Hierbei bleibt Alantsäureanhydrid $C_{15}H_{20}O_2$ zurück, während das ige Alantol sich ins Papier zieht und durch Destillation mit Wasser daraus gewonnen werden n (KALLEN, *B.* 9, 154). — Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 200°. ebt mit P_2O_5 einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der bei der Oxydation t CrO_3 Teraphtalsäure liefert.

. **Eucalyptol.** *Vorkommen.* Im Eucalyptusöl (FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1430; vgl. OEZ, *A.* 154, 372). — Siedep.: 216—218°. Unlöslich in Kalilauge. Liefert beim Be- ideln mit Schwefelphosphor Cymol.

. **Kamillenöl.** Wird durch Destillation der Blüthen von Matricaria chamomilla *L.* Wasser gewonnen. Es ist dunkelblau und enthält, neben einem Terpen, ein bei 150 165° siedendes, farbloses Oel $C_{10}H_{16}O$ und einem azurblauen, flüssigen Kör- $(C_{10}H_{16}O)x$, der bei 270—300° siedet (KACHLER, *B.* 4, 36; vgl. BORNTRÄGER, *A.* 49, BIZIO, *J.* 1861, 681). Der blaue Körper liefert mit Kalium ein bei 250—255° sieden- Terpen $(C_{10}H_{16})_3$ und mit P_2O_5 einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (K.).

Bei der Destillation des Galbanumharzes wird ein blaues Oel erhalten, das sich wie Kamillenöl verhält. Es besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 240—250°) einem dunkelblauen Oele $(C_{10}H_{16}O)x$, das bei 281° siedet (KACHLER, *B.* 4, 39; vgl. SMER, *A.* 119, 257). Dieses blaue Oel giebt mit Kalium und mit P_2O_5 dieselben lukte wie Kamillenöl.

Das Wermuthöl, aus dem blühenden Kraut von Artemisia Absinthium *L.* dar- ellt, gleicht ganz dem Kamillenöl. Es enthält ein unter 160° siedendes Terpen, Ab- hol $C_{10}H_{16}O$ und ein bei 270—300° siedendes Oel, das sich ganz wie der blaue per aus Kamillenöl verhält (BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 290). — Absinthol flüssig, siedet bei 195° (B., K.), 204° (LEBLANC, *Gm.* 7, 326). Mit Salpetersäure rt es keine Camphersäure, aber beim Behandeln mit Schwefelphosphor entsteht da- s Cymol.

Das flüchtige Oel der Pichurimbohnen gleicht ebenfalls dem Kamillenöl. Es ent- ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 150°), ein farbloses Oel (Siedep.: 190—200°) und ein bei —270° siedendes dunkelblaues Oel (MÜLLER, *J.* 1853, 514).

. Das Oel von **Mentha pulegium** *L.* (Polei) hält ein bei 182—188° siedendes Oel $H_{16}O$; spec. Gew. = 0,9255 (KANE, *A.* 32, 286).

. **Myristicol.** *Vorkommen.* Im Muskatnussöl (WRIGHT, *B.* 6, 147). — Myristicol let bei 212—218°. Geht durch Erhitzen in isomere (polymere?) Oele und dann in ein ymeres Harz über. Wird von Schwefelphosphor in Wasser und Cymol zerlegt. Liefert PCl_5 ein Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$, das sich durch anhaltendes Kochen in HCl und Cymol ltet.

. Oel von **Pulegium micranthum** *Cl.* Wird durch Destillation der in den Steppen südlichen Russlands wachsenden Pflanze erhalten. Enthält einen flüssigen Körper $H_{16}O$, der bei 227° siedet; spec. Gew. = 0,932 bei 17° (BUTLEROW, *J.* 1854, 594). cht löslich in Alkohol und Aether. Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Verschluckt säuregas, ohne eine feste Verbindung zu bilden. Liefert bei der Oxydation mit Sal- ersäure oder Chromsäuregemisch Essigsäure. Auf schmelzendes Kali getropft, erzeugt Essig- und Valeriansäure. Mit Chlorkalk bildet es Chloroform.

0. **Tanacetylhydrür** $C_{10}H_{16}O$. *Vorkommen.* Im Rainfarrenöl (s. S. 1762) (BRUY- TS, *B.* 11, 450). — *Darstellung.* Man schüttelt 1 Vol. Rainfarrenöl mit dem gleichen umen einer conc. Lösung von $NaHSO_3$ und dem doppelten Volumen Alkohol. Es scheiden Krystalle eines Doppelsulfites aus, die man abfiltrirt; das Filtrat giebt auf Zusatz von 2 Vol. ser noch mehr dieser Krystalle, die man durch Säuren oder Alkalien zerlegt. — Oel; bt bei —15° flüssig. Siedep.: 195—196°; spec. Gew. = 0,918 bei 4°. Wird von $)_3$ zu Essig- und Propionsäure, von HNO_3 zu Camphersäure oxydirt. Reducirt ammo- kalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ über. Giebt beim Behandeln mit Jod, P_2O_5 oder Schwefel- sphor Cymol. Mit PCl_5 entstehen die Verbindungen $C_{10}H_{16}Cl_2$, $C_{10}H_{15}Cl$ und Cymol.

— $C_{10}H_{15}NaSO_3$. Perlmutterglänzende Schüppchen. Unlöslich in Aether und Benzol. [illegible] durch Wasser und auch durch verdünnten Alkohol in $NaHSO_3$ und Tanacetylhydrat zerlegt.

Mit Campher $C_{10}H_{16}O$ sind ferner isomer das Produkt aus Anethol und Salp[eter]säure (S. 1297), Caryophyllin und Urson (s. indifferente Stoffe).

2. Campherarten $C_{15}H_{26}O$.

1. **Cederncampher.** *Vorkommen.* Ist, neben Cedren $C_{15}H_{24}$, im Cedernöl [ent]halten, das durch Destillation des Holzes von Juniperus virginiana mit Wasser erh[alten] wird (WALTER, *A.* 39, 247; 48, 35). Bei der Destillation des Oels geht zunächst C[edren] über. — Glänzende, krystallinische Masse. Schmelzp.: 74°; Siedep.: 282°. Dampfd[ichte] = 8,4 (ber. = 7,7). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und da[raus in] Nadeln krystallisirend. Zerfällt mit P_2O_5 in Wasser und Cedren.

2. **Cubebencampher.** *Vorkommen.* Ist, neben Cubeben $C_{15}H_{24}$, in Cubebenö[l ent]halten, das durch Destillation alter Cubeben (Früchte von Piper Cubeba) mit W[asser] erhalten wird (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 294; WINCKLER, *A.* 8, 203). Frische Cu[beben] enthalten keinen Cubebencampher (SCHMIDT, *Z.* 1870, 190). — Rhombische Krystall[e aus] Aetheralkohol). Schmelzp.: 68,7—70° (W.); 65° (S.); 67° (Schaer, Wyss, *J.* 1875. [...]) Siedep.: 148° (S.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn. Linksdr[ehend]. Zerfällt beim Erhitzen für sich auf 200—250° und auch bei längerem Stehen [mit] Schwefelsäure in Wasser und Cubeben $C_{15}H_{24}$ (SCHMIDT, *B.* 10, 189).

3. **Patchoulicampher.** *Vorkommen.* Ist, neben einem Oele, im Patchouliö[l ent]halten, das durch Destillation der Blätter von Pogostemon Patchouli (Indien) ge[wonnen] wird (GAL., *Z.* 1869, 220; MONTGOLFIER, *Bl.* 28, 414). — Hexagonale Prismen. Sch[melzp.:] 54—55° (G.); 59° (M.); Siedep.: 296°; spec. Gew. = 1,051 bei 4,5° (G.). Linksdr[ehend;] in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -124,5° + 21.e$ (wo e die Menge des Lösungs[mittels] in 1 ccm Lösung bedeutet) (M.). Zerfällt sehr leicht, schon beim Einleiten von [HCl in] die alkoholische Lösung oder beim Uebergiefsen mit Essigsäureanhydrid, in Wass[er und] Patchoulen $C_{15}H_{24}$.

CCXXIII. Terpene $(C_{10}H_{16})x$.

Diese im Pflanzenreiche sehr verbreiten Kohlenwasserstoffe können, ebenso [wie die] Campherarten, als Additionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe betrachtet [werden]. Das Terpentinöl und viele seiner Isomere gehen durch Oxydation, schon beim E[rhitzen] mit Jod, in Cymol $C_{10}H_{14}$ über, und bei der Oxydation mit Salpetersäure liefer[n die] Terpene p-Toluylsäure und Terephtalsäure.

Eigenthümlich für die Terpene ist ihre Fähigkeit, sich direkt mit Haloïdsäur[en (mit] 1—2 Mol. HCl u. s. w.) zu verbinden. Auch mit Wasser verbinden sie sich direk[t. Mit] reinem Wasser in Berührung gehen die Terpene nur sehr langsam in Hydrat[e über;] rascher erfolgt die Vereinigung, wenn man dem Gemenge Alkohol und etwas S[alpeter]säure zusetzt. Eine fernere Eigenthümlichkeit der Terpene ist die grofse Lei[chtigkeit,] mit der sie sich polymerisiren. Dies geschieht schon beim Erhitzen der Ter[pene für] sich in zugeschmolzenen Röhren, rascher aber beim Schütteln mit Vitriol[öl. Noch] wirksamer ist Fluorbor; 1 Thl. Fluorbor vermag sofort 160 Thle. Terpenti[nöl ohne] starker Erhitzung, in über 300° siedende polymere Modifikationen umzuwa[ndeln (BER]THELOT, *A. ch.* [3] 38, 41). Viel langsamer wirken Chlorzink, $CaCl_2$, organi[sche Säuren] u. s. w. Wie sich aus der Bestimmung der Dampfdichte ergiebt, kommen d[en polymeren] Modifikationen die Formeln $C_{15}H_{24}$ und $C_{20}H_{32}$ zu. Die polymeren Te[rpene $C_{15}H_{24}$] sieden meist bei 250—260°, die Terpene $C_{20}H_{32}$ bei etwa 315°. Neben d[er polymeren] Umwandlung erfolgt aber meist nebenbei auch eine molekulare Um[lagerung. So] erhält man beim Schütteln von Terpentinöl (Siedep.: 160°) mit Schwefelsäu[re auch] feste Camphen. Auch bei ihrer Vereinigung mit Haloïdsäuren wandel[n sie sich] in isomere Formen um. Zerlegt man nämlich diese Verbindungen in vor[sichtiger Weise,] etwa durch mäfsiges Erhitzen mit Seife oder mit Natriumbenzoat, so [scheidet sich] wenigstens aus allen festen Hydrochloriden $C_{10}H_{16}.HCl$ — ein fester K[ohlenwasserstoff] $C_{10}H_{16}$, Camphen genannt, aus. Dieses Camphen verbindet sich, nach [wie vor,] mit HCl; aus dieser Verbindung mit Seife u. s. w. abgeschieden, wird [es mit den] ursprünglichen Eigenschaften wieder erhalten. Ein Zerfallen der Te[rpene in] Kohlenwasserstoffe mit niederem Molekulargewicht ist bis jetzt nicht [beobachtet]. Nur Kautschuk und Guttapercha, zwei mit den Terpenen verwandte Kö[rper, liefern bei] trocknen Destillation Isopren C_5H_8. Chlor und Brom wirken auf Te[rpene ...]

. asserstoffentziehend. Trägt man eine am Platin...
...agenzglas ein, auf dessen Boden eine Spur T...
...rinöl) ausgegossen ist, so färbt sich die Perle ...
...harakteristische Reaktion, welche die Camp...
38).

...erpene finden sich in den verschiedensten Pflanz...
Coniferen, namentlich in den Gattungen Pinus ...
...esen Bäumen besteht ausschliefslich aus Kohlen...
...ensetzung haben die ätherischen Oele, welche ...
...arten mit Wasser erhalten werden. In einer ...
...ngt mit andern, namentlich mit sauerstoffhaltigen ...

Constitution der Terpene. Mit Rücksicht ...

...nol giebt KEKULÉ (*B.* 6, 439) dem Terpentin...

...LDEN (*B.* 11, 152) giebt für α-Terpene die Formel ...

$CH_2.CH_2$

...RMSTRONG (*B.* 11, 1698): $CH_3.CH$

$CH_2.C.CH$

...ne hält FLAWITZKY (*Ж.* 10, 316) die Form...
und $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CH:CH.CH:C$ ...
...chtet er als $(CH_3)_2.C:C(CH_3).CH_2.CH_2.C$ ...
$C:CH_2$. — Die Molekularrefraktion vo...
= 71,7), Carven (aus Kümmelöl) ...
ist, dass in diesen Terpenen nur eine ...
nt; im Terpen aus Citronenöl (Molekular...
...ungen vorhanden (KANNONIKOW. *Ж.* ...
TILDEN (*B.* 12, 1133; *J.* 1878, 979) ...
...inen sieden bei 156°, liefern Terpinhydrat ...
...osoderivate und mit HCl nur $C_{10}H_{16}.HCl$ ...
...sich mit Salzsäure zu $C_{10}H_{16}.2HCl$ ...
bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat ...
...pene $C_{10}H_{16}$, Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ ...
...176°; spec. Gew. = 0,846—0,88 ...
$H_{16}.2HCl$. — Die Sesquiterpene ...
in Alkohol wenig löslich und bilden ...
Die Diterpene $C_{20}H_{32}$ sieden ...
...slich in Alkohol; verbinden sich ...

...pentinöl (Terebenten). Das Terpentin...
Wasser gewonnen. Hierbei verflüchtigt ...
...nium) zurück bleibt. Je nach ...
...pentinöl, die sich besonders durch ...
Deutsches Terpentinöl wird ...
P. nigra *Link*, P. rotundata *Link* ...
Englisches (richtiger amerikanisches) ...
Pinus taeda *L.* und aus P. ...
...schottische Terpentinöl ...
...enden (+18,48°) Terpen ...
...) Terpen (Siedep.: 171° ...
Französisches Terpentinöl ...
...inksdrehend: $[\alpha]_D = -$ ...
...ungscoëfficient von ...
...6. T; Molekularrefraktion = ...
Russisches Terpentinöl ...
...ht zum gröfseren Theil ...
= 0,86529 bei 15 ...
...erpen darin enthalten ...
...rdem Cymol (TILDEN ...
...sche Terpentinöl ...
...57-46 bei 0; 0,862 ...
...efert mit Salzsäure ...
...siedet. Beim ...
...nhydrat.
Schwedisches Terpentinöl ...

...n
...t,
...er
...en-
...tel-
...erei.
...aucht

...erpen-
. wenn
...ERS, *A.*
Alkohol
...schütteln,
1,3) und
...kohol (von
...LE, *A.* 71,
(spec. Gew.
...an es in eine
...78, 638). —
...te an Terpin-
...es Terpentinöl
...okline Säulen
Löst sich in
...L, *A.* 6, 268);
beim Stehen
, das bei 103°
...egierig Wasser
Terpin Tereben
p-Toluylsäure
Terpenylsäure
$C_{10}H_{16}.2HCl$ und
...man Terpin
...). Beim Er-
...ein Gemenge
...id $C_{10}H_{16}Br_2$
...l (BARBIER,
...id $C_{10}H_{16}Br$...
...r Natronkalk
...rat in $C_{10}H_{16}$
..

...nitzen von Terpin
. Flüssig. Zer-
...bei 20 mm. Riecht
...lenwasserstoff $C_{10}H_{16}$

Destillation des Basilicum-
... 12, 237; DUMAS, PELIGOT,
...er; löslich in kochendem

...IGGERS (*A.* 57, 252) ent-
...nol; derselbe Körper ent-
...nter Schwefelsäure, und
...wohl langsamer (LIST, *A.*
... von Terpentinöldihydro-

sammensetzung wie das russische. Es enthält ein + Terpen („Australen"), das bei 156,5 bis 157,5° siedet; spec. Gew. = 0,8631 bei 16°; Drehungsvermögen = + 36,3°. Daneben ist ein bei 173—175° siedendes, rechtsdrehendes ($[\alpha]_D$ = + 19,5°) Terpen (Sylvestren), spec. Gew. = 0,8612 bei 16°, darin enthalten (ATTERBERG, *B.* 10, 1203).

Venetianisches Terpentinöl wird aus dem Terpentin von Larix europaea *Lw.* abgeschieden. — *Darstellung.* Um reines Terebenten darzustellen, wäscht man das käufliche, meist säurehaltige (Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.) Oel mit Soda und unterwirft es dann einer fraktionnirten Destillation, unter gewöhnlichem Druck (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 12).

Das Terebenten (aus französischem Terpentinöl) siedet bei 156°; spec. Gew. bei t° = 0,8767 — 0,00008213 . t — 0,00000010 . t^2 (RIBAN). Linksdrehend; $[\alpha]_D$ = — 40,3°. FLAWITZKY beobachtete an einem französischen Terpentinöl den Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8749 bei 0°, = 0,8587 bei 20°; $[\alpha]_D$ = — 43,4°. Bei 2stündigem Erhitzen von Terpentinöl auf 300° wandelt es sich in Isoterebenten um. Terpentinöl, durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Benzol, Toluol, m-Xylol, Naphtalin, Anthracen, Methylanthracen und Phenanthren (SCHULTZ, *B.* 10, 114). — Terpentinöl absorbirt Sauerstoff aus der Luft und verharzt zum Theil; gleichzeitig entstehen Säuren. Die Absorption des Sauerstoffes erfolgt rascher an der Sonne, als im Dunkeln (HOUZEAU, *J.* 1860, 54). Am raschesten absorbiren russisches und schwedisches Terpentinöl Sauerstoff (KINGZETT, *Soc.* 35, 51). Nach SCHÖNBEIN (*J.* 1851, 298) vermag Terpentinöl, das mit Luft in Berührung war, Indigo zu entfärben, Jod aus KJ abzuscheiden, Guajaktinktur zu bläuen, aus Bleiessiglösung PbO, abzuscheiden (SCHÖNBEIN, *J.* 1853, 55, 57), lauter Reaktionen, welche auch dem Ozon zukommen. Die Gegenwart von Ozon im sauerstoffhaltigen Terpentinöl ist aber nicht direkt nachgewiesen (BERTHELOT, *J.* 1859, 59; HOUZEAU, *J.* 1860, 54). Nach PAPASOGLI (*J.* 1876, 400) wird der Sauerstoff, beim Absorbiren durch Terpentinöl, nicht ozonisirt: gleichzeitig mit dem Sauerstoff wird auch der Stickstoff der Luft absorbirt. Wie KINGZETT (*J.* 1876, 402) gefunden hat, bilden sich bei der Oxydation von Terpentinöl durch Luft Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Das sauerstoffhaltige Terpentinöl verliert seine oxydirenden Eigenschaften durch Kochen. Bringt man Terpentinöl in, über Wasser befindlichen, Sauerstoff an die Sonne, so entsteht ein krystallisirtes Oxydationsprodukt $C_{10}H_{16}O.H_2O$. Digerirt man Terpentinöl mit Bleiglätte, an der Luft, so entsteht Terebentinsäure $C_9H_{14}O_5$. Bleibt sauerstoffhaltiges Terpentinöl längere Zeit stehen, so scheidet sich ein Harz aus, das beim Destilliren mit Schwefelsäure ein flüchtiges Oel $C_{20}H_{30}O$ (?) übergehen lässt, während aus dem Rückstande eine krystallisirte, farblose Säure C..H..O, ausgezogen werden kann (KUBERTH, *J.* 1854, 589). Sauerstoffhaltiges Terpentinöl, längere Zeit mit Natrium in Berührung, scheidet ein Salz ab, aus welchem durch verdünnte Salpetersäure eine Säure abgeschieden werden kann, die aus Wasser in langen, dunkelrothen Nadeln krystallisirt, bei 97° schmilzt und sich wenig in kaltem Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether löst (PAPASOGLI, *J.* 1876, 400). Unterwirft man ein Gemenge von Terpentinöl, Alkohol und wässriger Schwefelsäure der Elektrolyse, so entstehen Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$, Cymol, Terpin und zwei Säuren, von denen die eine ein in Alkohol schwer lösliches, krystallinisches Calciumsalz liefert; das Calciumsalz der anderen Säure ist in Alkohol leicht löslich. Die erstere Säure liefert ein Bleisalz $Pb.C_{12}H_{18}O_4$, das aus Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt (RENARD, *J.* 1880, 448). Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend auf Terpentinöl ein; mit rauchender Salpetersäure, oder noch besser mit Salpeterschwefelsäure übergossen, entzündet sich das Terpentinöl. Verdünnte Salpetersäure wirkt ruhiger ein und erzeugt Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, die Säuren $C_3H_4O_2$ und $C_5H_6O_2$ (ROSER, *B.* 15, 293), Oxalsäure, p-Toluylsäure $C_8H_8O_2$, Terephtalsäure $C_8H_6O_4$, Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$, Terechrysinsäure $C_6H_8O_5$ und Nitrobenzol. Mit CrO_2Cl_2 in Berührung, entzündet sich Terpentinöl. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Terebinsäure, Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ und etwas Terephtalsäure (FITTIG, KRAFFT, *A.* 208, 71). Terpentinöl verbindet sich direkt mit 2 Mol. unterchloriger Säure. Beim Destilliren von Terpentinöl mit Chlorkalk wird Chloroform gebildet (CHAUTARD, *J.* 1851, 501). Chlor in Terpentinöl geleitet, erzeugt eine klebrige Verbindung $C_{10}H_{12}Cl_4$ (spec. Gew. = 1,360 bei 15°) (DEVILLE, *A.* 37, 190). Terpentinöl absorbirt bei — 15° 2 Atome Chlor, ohne HCl zu entwickeln. Beim Destilliren zerfällt die Verbindung $C_{10}H_{16}.Cl_2$ in Cymol und HCl. Zinkstaub wirkt bei 100° heftig auf die Verbindung $C_{10}H_{16}.Cl_2$ ein und liefert HCl, Cymol und Diterebenten (NAUDIN, *Bl.* 37, 111). Bei anhaltendem Erhitzen von Terpentinöl mit Chlorjod zuletzt auf 3.. entstehen CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (RUOFF). Bei der Einwirkung v.. Brom (OPPENHEIM, *B.* 5, 628) und beim Erhitzen mit Jod (KEKULÉ, *B.* 6, 437) wi.. Terpentinöl in Cymol übergeführt. Mit überschüssigem Brom liefert Terpentinöl d.. Derivat $C_{10}H_{12}Br_4$ (DEVILLE). Erhitzt man Terpentinöl mit Jod auf 230—250° so wird n.. wenig Cymol gebildet, dafür treten aber auf: m-Xylol, wenig p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ (Siedep.: 189—193°) und Polyterpene ($C_{10}H_{16}$

o dieselben Zersetzungsprodukte, welche auch beim Erhitzen von Campher mit
halten werden. Wahrscheinlich entstehen alle diese Körper durch Zersetzung des
ebildeten Cymols (PREIS, RAYMANN, *B.* 12, 219; vgl. ARMSTRONG, *B.* 12, 1757).
hitzen mit Jodphosphonium auf 300° liefert Terpentinöl den Kohlenwasserstoff
Siedep.: 160°) (BAEYER, *A.* 155, 276). Liefert beim Erhitzen mit HJ: $C_{10}H_{18}$
: 165°), $C_{10}H_{20}$ (Siedep.: 170—175°), $C_{10}H_{22}$ (Siedep.: 155—162°) und C_6H_{12} (Siedep.:
RTHELOT, *J.* 1869, 332). Terpentinöl, mit Vitriolöl geschüttelt, wandelt sich in
n und Terpilen um; daneben entstehen Cymol, Colophen und ein Kohlenwasserstoff
Erhitzt man Terpentinöl mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4
)) auf 80°, so entsteht nur Terpilen (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1754). Beim
von Terpentinöl mit Aethylsulfat auf 120° wird Cymol erzeugt, wie es scheint,
rheriger Bildung eines Additionsproduktes von Cymol an Aethylsulfat $C_{10}H_{14}$.
O_4, das bei weiterem Erhitzen Cymol abgiebt (BRUÈRE, *J.* 1880, 444). — Terpen-
ein gutes Lösungsmittel für Harze und dient daher ganz allgemein zur Darstel-
ı Lacken und Firnissen; man benutzt es als Verdünnungsmittel in der Malerei.
Medicin wird es als äußerliches und innerliches Mittel verwendet; man gebraucht
als Desinfektionsmittel, weil es Fäulniss und Gährungen hemmt.

pinhydrat $C_{10}H_{22}O_3 = C_{10}H_{16}(H_2O)_2 + H_2O$. *Bildung.* Bildet sich, wenn Terpen-
ıgere Zeit mit Wasser in Berührung bleibt; rascher erfolgt die Bildung, wenn
Gemisch von Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure stehen lässt (WIGGERS, *A.*
). Beim Stehen von Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit wässrigem Alkohol
TZKY, *B.* 13, 2358). — *Darstellung.* Man lässt, anfangs unter häufigem Umschütteln,
isch von 8 Thln. Terpentinöl, 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25—1,3) und
ılkohol (von 80%) stehen (WIGGERS). — 4 Liter Terpentinöl, 3 Liter Alkohol (von
nd 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure bleiben 1—1½ Monat stehen (DEVILLE, *A.* 71,
Man lässt zunächst 2 Tage lang ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew.
1 Vol. Holzgeist und 2½ Vol. Terpentinöl im Kolben stehen, dann gießt man es in eine
nd versetzt es, alle 2 Tage, mit kleinen Mengen Holzgeist (TILDEN, *J.* 1878, 638). —
eschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an Terpin-
ängt ab von der Natur des Terpentinöls. Amerikanisches und französisches Terpentinöl
icht Terpin; die Terpene vom Siedep.: 176° aber keines. — Große, monokline Säulen
LSBERG, *A.* 52, 391). Schmilzt unter 100° (LIST, *A.* 67, 365). Löst sich in
n. kaltem und in 22 Thln. kochendem Wasser (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 268);
e. Alkohol von 85% lösen bei 10° 14,49 Thle. (DEVILLE). Verliert beim Stehen
hwefelsäure $2H_2O$ und hinterlässt wasserfreies Terpin $C_{10}H_{20}O_2$, das bei 103°
und bei 250° siedet (DEVILLE). Das wasserfreie Terpin zieht sehr begierig Wasser
geht wieder in das Hydrat über. Beim Behandeln mit P_2O_5 liefert das Terpin Tereben
ophen. Von verdünnter Salpetersäure wird Terpin zu Terebinsäure, p-Toluylsäure
ephtalsäure oxydirt; mit Chromsäure entstehen Essigsäure und Terpenylsäure
. Terpin liefert beim Behandeln mit Salzsäuregas oder mit PCl_5 $C_{10}H_{16}.2HCl$ und
beim Behandeln mit HBr oder mit PBr_3: $C_{10}H_{16}.2HBr$. Destillirt man Terpin
l. Salzsäure oder Schwefelsäure, so bildet sich Terpinol $C_{20}H_{32}.H_2O$. Beim Er-
von wasserfreiem Terpin $C_{10}H_{16}(H_2O)_2$ mit Brom auf 50° entsteht ein Gemenge
mide $C_{10}H_{16}Br_2$ (OPPENHEIM, *B.* 5, 95) und $C_{10}H_{15}Br_3$. Das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$
leicht (durch Behandeln mit Anilin oder durch Destillation) in Cymol (BARBIER,
17). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$
ılsäure (OPPENHEIM, *B.* 5, 627). Beim Ueberleiten von Terpin über Natronkalk
' soll eine Säure $C_8H_{10}O_2$ (?) entstehen. Von Eisessig wird Terpinhydrat in $C_{10}H_{16}$
sser zerlegt; mit Essigsäureanhydrid entsteht aber ein Terpinacetat.

pinacetat $C_{12}H_{22}O_3 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Terpin
$_2O)_2$ mit Essigsäureanhydrid auf 140° (OPPENHEIM, *A.* 129, 157). — Flüssig. Zer-
h beim Sieden unter gewöhnlichem Druck. Siedep.: 140—150° bei 20 mm. Riecht
rangen. Wird von Wasser in Essigsäure und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$

silicumcampher $C_{10}H_{18}.3H_2O$. *Darstellung.* Durch Destillation des Basilicum-
(Ocymum basilicum *L.*) mit Wasser (BONASTRE, *Berz. Jahresb.* 12, 237; DUMAS, PELIGOT,
5). – Vierseitige Pyramiden. Löslich in 6 Thln. Aether; löslich in kochendem
in Alkohol und Essigsäure.

pinol $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{16})_2.H_2O$. *Bildung.* Nach WIGGERS (*A.* 57, 252) ent-
im Erwärmen von Terpin mit Jodwasserstoffsäure Terpinol; derselbe Körper ent-
l leichter beim Destilliren von Terpin mit ganz verdünnter Schwefelsäure, und
ganische Säuren veranlassen die gleiche Reaktion, obwohl langsamer (LIST, *A.*
. Endlich wird Terpinol auch erhalten beim Destilliren von Terpentinöldihydro-

chlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit Wasser oder Alkohol (LIST). — Flüssig. Siedep.: 168°; spec. Gew. = 0,852 (L.). Riecht nach Hyacinthen. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure. Verbindet sich mit Salzsäure zu krystallisirtem Terpentinöldihydrochlorid.

Das ätherische **Oel** aus den Blättern von **Onodaphne californica** besteht aus Umbellol $C_8H_{12}O$ und einem bei 167—168° siedendem Oele $C_{20}H_{34}O$ (STILLMANN, *B.* 13, 630). Dieses Oel riecht aromatisch und wird von Natrium schwer angegriffen. Dampfdichte gef. = 4,7; ber. = 10,0.

Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$. Nach TILDEN (*J.* 1878, 638; *B.* 12, 848) entsteht beim Destilliren von Terpin mit Salzsäure kein Terpinol $C_{20}H_{34}O$, sondern das Hydrat $C_{10}H_{18}O$, welches bei 205—215° siedet. Dasselbe liefert mit HCl die krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 48°) und geht beim Behandeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure wieder in Terpin über. Mit Natrium bildet es den Körper $C_{10}H_{17}.O$ welcher von Wasser in Natron und Terpinhydrat zersetzt wird. Dasselbe Hydrat $C_{10}H$ entsteht, neben Terpinylen $C_{10}H_{16}$, beim Kochen des krystallisirten Terpendihydrochlorids $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 48°) mit Wasser (TILDEN, *B.* 12, 1132). FLAWITZKY (*B.* 133) fand, dass das rohe Terpinol (durch Kochen von Terpin mit verd. Schwefelsäure bereitet) bei 180° kocht und aus einem Gemenge von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}O$ besteht (Dampfdichte des Gemenges gef. = 4,94; ber. = 4,88).

Das Hydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$ lässt sich darstellen durch zwölftägiges Stehenlassen eines Gemisches von 1 Thl. (französischem) Terpentinöl, 1½ Thl. Alkohol (von 90%) und Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) und Fraktioniren des Produktes (FLAWITZKY, 2354). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 211,5—214,5° (cor. = 217,5—; spec. Gew. = 0,9339 bei 0°; = 0,9201 bei 18°. $[\alpha]_D = -56,2°$. Refraktionscoëfficient T°: $n_A = 1,465\ 309 - 0,000\ 254\ T$; Molekularrefraktion = 77,15° (KANNONIKOW, Dissertation, Kasan 1880, S. 99). Die berechnete Molekularrefraktion (10. 4,86 + 18. 1 2,9) = 74,5 ist um 2,6 kleiner, und im Terpenhydrat daher eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vohanden. Unlöslich in Wasser, löslich in alkoholischer Schwefelsäure (1 Thl. Alkohol von 90%, ½ Thl. Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,64). Liefert mit Salzsäure die krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 135—150° zerfällt es zum Theil in Wasser und Links-Isoterpen (Siedep. zum Theil bildet es ein oberhalb 200° siedendes Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$.

Ein flüssiges Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$ ist auch schon früher beobachtet gelegentlich der Darstellung von Terpin aus Terpentinöl, Alkohol und HNO_3: D *A.* 71, 351; BERTHELOT, *J.* 1855, 648.

Bei der Elektrolyse eines Gemenges von 80 ccm Alkohol, 25 ccm Terpentinöl, 20 ccm einer Mischung gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure entsteht, neben andern Produkten, ein Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$, das bei 210—214° siedet; spec. Gew. 0,9511 bei 10° (RENARD, *J.* 1880, 448). Es absorbirt keinen Sauerstoff und verbindet sich (selbst bei 140°) nicht mit Salzsäure. Von verdünnter Salpetersäure wird es zu ...säure und Cumidinsäure oxydirt. Mit Brom liefert es ein sehr unbeständiges Additionsprodukt $C_{10}H_{16}Br_2$ (?), aus dem durch Glühen mit Zinkstaub Cymol entsteht.

Das Hydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$ ist isomer mit Borneocampher. Die mit dem Borneol isomeren flüssigen Körper (Cajeputöl u. s. w.) verhalten sich theilweise ebenso wie das Terpenhydrat und sind wahrscheinlich diesem an die Seite zu stellen.

Terpenoxydhydrat $C_{10}H_{16}O.H_2O$. *Darstellung.* Man bringt Terpentinöl in Wasser befindlichen, Sauerstoff und setzt das Gemenge dem Lichte aus (SOBRERO, *A.* 8 — Lange Prismen (aus siedendem Wasser). Löslich in Wasser, Alkohol und Zersetzt sich beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser.

Terpendioxydhydrat (?) $C_{10}H_{16}O_2.H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von ein Gemenge von Terpentinöl und Wasser (KINGZETT, *Soc.* 38, 52). — Bleibt beim Verdunsten des Wassers als eine klebrige Masse zurück. Liefert bei der Destillation und eine krystallinische Masse.

Terpenhydrochlorid („künstlicher Campher") $C_{10}H_{17}Cl = C_{10}H_{16}.HCl$. *B* Beim Einleiten von Salzsäuregas in (französisches oder amerikanisches) Terpentinöl oder nach dem Verdünnen mit Benzol oder CS_2 (TILDEN, *B.* 12, 1131; FLAWITZKY, 12, 57); leitet man HCl in ein Gemisch von Terpentinöl und absoluten Aether, steht, neben dem Monohydrochlorid, auch noch Dihydrochlorid (FLAWITZKY). Campher ähnliche Krystalle. Schmelzp.: 125°; Siedep.: 210° (TILDEN). Riecht nach Campher. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sublimirt nicht un... Reagirt neutral. Wird von Wasser und Alkalien beim Kochen nicht angegriffen nicht die Silberlösung. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in I Tereben. Beim Erhitzen mit Seife oder Natriumbenzoat wird Camphen gebildet;

Destilliren über HgO (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 152). Beim Ueberleiten über nden Kalk entstehen Camphen und Polyterpene $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$. Liefert beim Beln mit Chlor die Verbindung $C_{10}H_{16}Cl_2$, welche aus Alkohol krystallisirt und bei schmilzt (PAPASOGLI, *B.* 10, 84). Beim Erhitzen mit Natrium entstehen Hydrohen $C_{10}H_{18}$ und flüssiges Hydrodicamphen $C_{20}H_{34}$ (MONTGOLFIER). LETTS (*B.* 13, 793) t bei dieser Reaktion zwei Modifikationen des Hydrodicamphens und einen Kohlenerstoff $C_{10}H_{17}$ (Dampfdichte gef. = 137; H = 1), der krystallisirt, bei 94° schmilzt bei 157—158° siedet. Mit Chlor bildet er die Verbindung $C_{10}H_{17}Cl$ und mit Brom krystallisirten Körper $C_{10}H_{16}Br_2$.

Nach älteren Angaben (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 275; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 313; BERTHELOT, *A.* 84, 350) soll auch ein flüssiges Terpenhydrochlorid $_{16}$.HCl existiren. FLAWITZKY (*Ж.* 12, 56) fand diese Angaben nicht bestätigt. TILDEN (*B.* 12, 1131) ist das flüssige Monohydrochlorid ein Gemenge von festem rochlorid, Terpendihydrochlorid und etwas Cymol. Um aus diesem flüssigen Gege das feste Hydrochlorid zu gewinnen, behandelt man es mit rauchender Salpeter-, welche die flüssigen Beimengungen zerstört (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 37, 225). Das , flüssige Monohydrochlorid giebt beim Erhitzen mit Natrium ein Terpen $C_{10}H_{16}$ lep.: 173°) und flüssiges Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 163°) (MONTGOLFIER).

Australenhydrochlorid $C_{10}H_{16}$.HCl, aus schwedischem Terpentinöl (Siedep.:) dargestellt, schmilzt bei 131°. $[a]_D = +29,8°$. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit ser auf 100° im Rohr; wird beim Kochen mit alkoholischem Kali nur sehr wenig ndert.

Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2 = C_{10}H_{16}$.2HCl. *Bildung.* Beim Behandeln von Terydrat mit Salzsäuregas oder mit rauchender Salzsäure (LIST, *A.* 67, 370; DEVILLE, *A.* 351), mit PCl_3 oder mit PCl_5 (OPPENHEIM, *Bl.* [1852] 4, 85). Beim Behandeln Terpinol $C_{20}H_{34}O$ und Terpenhydrat $C_{10}H_{18}O$ mit HCl (DEVILLE; TILDEN, *B.* 12, 1131). 1 Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Terpentinöl und Alkohol, Aether Eisessig (BERTHELOT, *J.* 1852, 622), neben Monohydrochlorid. Wendet man zum lünnen des Terpentinöls Alkohol an, so wird nur Dihydrochlorid gebildet (FLAWITZKY, 12, 57). Auch die bei 176° siedenden Terpene geben dasselbe Dihydrochlorid, wenn ihre ätherische Lösung mit HCl sättigt (TILDEN). Terpenmonohydrochlorid veret sich nicht mit HCl (TILDEN).

Das aus verschiedenem Terpentinöl dargestellte Dihydrochlorid wird stets mit denen Eigenschaften erhalten. Er krystallisirt in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 48° DEN); 49,5° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 37). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, die holische Lösung ist inaktiv. Zerfällt bei längerem Kochen völlig in HCl, Terpinylen Polyterpene. Mit 10 Thln. Wasser gekocht, spaltet es sich in HCl, Terpinylen $_{16}$ und Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$. Geht beim Stehen mit wässrigem Alkohol in inhydrat $C_{10}H_{20}O_2.H_2O$ über (FLAWITZKY, *B.* 12, 2358). Erwärmt man Terpendiochlorid mit einer Spur einer conc. Eisenchloridlösung, so nimmt das Gemisch eine nrothe, dann violettrothe und zuletzt blaue Färbung an (empfindliche Reaktion) AN). Beim Erhitzen mit Natrium entstehen ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 175°), Polyene und Terpilenhydrür $C_{10}H_{20}$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 155). Beim Erhitzen Natriumalkoholat entstehen die Aethylderivate $C_{10}H_{18}Cl(OC_2H_5)$ und $C_{10}H_{18}(OC_2H_5)_2$ DEN, *J.* 1878, 639). Verbindet sich mit Camphen, Campher, gechlortem Campher andern Körpern zu unbeständigen, flüssigen Verbindungen, die an der Luft Terlihydrochlorid hinterlassen (MONTGOLFIER).

Sylvestrendihydrochlorid $C_{10}H_{16}$.2HCl. *Darstellung.* Durch Einleiten von Salzgas in eine ätherische Lösung von Sylvestren (Siedep.: 174°) (aus schwedischem Terpentinöl) ERBERG, *B.* 10, 1206). — Glänzende, breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. ht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beinahe völlig beim Kochen mit alkoholischem unter Bildung von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{16}.H_2O$. Beim Erhitzen mit Anilin wird Sylen (?) zurückgebildet.

Terpenhydrobromid $C_{10}H_{17}Br = C_{10}H_{16}$.HBr. Gleicht dem Terpenhydrochlorid VILLE, *A.* 37, 181). Schmelzp.: 80° (PAPASOGLI, *B.* 10, 84).

Terpendihydrobromid $C_{10}H_{18}Br_2 = C_{10}H_{16}$.2HBr. *Darstellung.* Aus Terpin und (OPPENHEIM, *Bl.* [1862] 4, 86). — Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 42°. Wirkt aft auf Silberacetat. Mit Kaliumacetat tritt Spaltung in $C_{10}H_{16}$ und Terpinol ein.

Terpenhydrojodid $C_{10}H_{17}J = C_{10}H_{16}$.HJ. Flüssig (DEVILLE).

Terpendihydrojodid $C_{10}H_{18}J_2 = C_{10}H_{16}$.2HJ. *Darstellung.* Aus Terpin und PJ_3 ENHEIM). — Hexagonale Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 48°. Sehr leicht zerbar.

Terpenhypochlorit $C_{10}H_{18}Cl_2O_2 = C_{10}H_{16}(HClO)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen

von Terpentinöl mit einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure und Ausschütteln wässerigen Lösung mit Aether (WHEELER, *Z.* 1868, 170). — Gelblicher, neutraler Syrup. Er löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. Ih Behandeln einer ätherischen Lösung von $C_{10}H_{16}(HClO)_2$ mit Natrium scheint eine S $C_{10}H_{16}O_3$ zu entstehen.

Terpennitrit $C_{10}H_{16}.N_2O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von NO und Luft in Fend (CAHOURS, *A.* 41, 76); beim Schütteln von Fenchelöl mit einer Kaliumnitritlösung Essigsäure (BUNGE, *Z.* 1869, 579); entsteht nicht aus Terpentinöl (BUNGE). – I Nadeln. Zersetzt sich von 100° an. Kaum löslich in gewöhnlichem Alkohol, etwa lich in absolutem Alkohol, leichter in Aether. Löslich in conc. Kalilauge und d durch Säuren fällbar.

Nitrosoterpen $C_{10}H_{15}.NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitrosylchloridte $C_{10}H_{16}.NOCl$ mit alkoholischem Kali (TILDEN, *J.* 1875, 391). — Nitrosoterpen, amerikanischem oder französischem Terpentinöl und aus dem Terpen von Juni communis dargestellt, krystallisirt monoklin (MASKELYNE, *J.* 1879, 396). Schm 129—130°. Sublimirt wenig oberhalb dieser Temperatur. Sehr wenig löslich in W leicht löslich in heißer Natronlauge. Löst sich unzersetzt in warmem Vitriolöl. von Schwefelammonium nicht reducirt, liefert aber mit Natriumamalgam, in alkohol Lösung, NH_3 und einen Kohlenwasserstoff. Giebt mit Brom eine Verbindung $C_{10}H$ Br_2 (?), die beim Erhitzen HBr entwickelt. Wird das Bromprodukt mit Anilin ge die Masse mit angesäuertem Wasser und Aether geschüttelt, so geht in den Aeth Harz über, aus dem durch Natriumamalgam eine Base $C_{10}H_{15}N$ (?) entsteht. D giebt ein gelbes Platinsalz $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Beim Erhitzen mit Terpentin das Nitrosoterpen in eine polymere (?), wachsartige Modifikation über, die in fast unlöslich ist.

Isonitrosoterpen (Nitrosohesperiden) $C_{10}H_{15}NO$ ensteht beim Behande Terpennitrosylchlorid — aus Bergamott-, Orangen- und Kümmelöl bereitet — m holischem Kali (TILDEN, SHENSTONE, *J.* 1877, 428). — Krystallisirt ebenfalls m aber in anderen Formen (MASKELYNE, *J.* 1879, 396). Flache Prismen (aus A Schmelzp.: 71°. Sublimirbar. Polymerisirt sich beim Erhitzen. Linksdrehend; $[\alpha]_D$ = In Alkohol löslicher als Nitrosoterpen. Fügt man zur Chloroformlösung von Iso terpen Brom, so scheidet sich eine halbkrystallinische Masse $C_{10}H_{15}(NO)Br_2$ aus.

Nitrosylchloridterpen $C_{10}H_{16}NOCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von N chlorid NOCl in Terpentinöl (BUNGE, *Z.* 1869, 579; TILDEN, *J.* 1875, 390). Amerik und französisches Terpentinöl, das Terpen aus Juniperus commonunis und aus Sal cinalis (Siedep.: 159°) geben dasselbe Nitrosylchloridterpen. Das Terpen aus Ju Sabina, Salvia officinalis (Siedep.: 168—176°) und inaktives Terebenten (aus Ter liefern kein solches Nitrosoderivat (TILDEN, SHENSTONE, *J.* 1877, 427). — *Darst* Man leitet bei —10° Nitrosylchlorid (durch Zersetzen von Bleikammerkrystallen mit N durch Uebergießen von, mit HCl getränktem, Kochsalz mit einer Lösung von HNO_2 in H_2SO_4 in ein Gemisch von 1 Vol. Terpentinöl und 3—4 Vol. $CHCl_3$. Das Produkt wird in fache Volumen Holzgeist gegossen (TILDEN, SHENSTONE). — Krystallpulver. Fast in kaltem Alkohol. Lässt sich nicht unzersetzt aus Alkohol, Benzol oder CH krystallisiren. Schmilzt unter Zersetzung bei 103°. Zerfällt beim Behandeln mit oder mit alkoholischem Kali in HCl und Nitrosoterpen.

Isonitrosylchloridterpen (Nitrosylchloridhesperiden) $C_{10}H_{15}NOCl$ *stellung.* Man leitet bei —10° Nitrosylchlorid in ein Gemisch von 5—6 Vol. Holz 1 Vol. Bergamott-, Orangen- oder Kümmelöl. Citronenöl giebt keine Nitrosylchloridve (TILDEN, SHENSTONE). — Liefert beim Schmelzen Nitrosoterpen vom Schmelzp.:

Isomere Modifikationen des Terpentinöls. 1. **Camphen.** *Bildu* wiederholtem Schütteln von Terpentinöl mit kleinen Mengen ($^1/_{100}$ Vol.) Vitriolöl ARMSTRONG, *B.* 12, 1753). Beim Erhitzen von salzsaurem Terpentinöl mit S Natriumbenzoat auf 200—220° (BERTHELOT, *J.* 1858, 441). Je nach dem ang salzsauren Terpentinöl unterscheiden sich die ausgeschiedenen Camphene durch schiedenes Drehungsvermögen. In chemischer Hinsicht stehen sich aber die denen Camphene sehr nahe (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 353).

Linkscamphen (Terecamphen). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. salzs pentinöl (aus linksdrehendem Terpentinöl dargestellt) mit 1 Thl. KOH und 3—4 Thl (von 94 %) 75 Stunden lang auf 180°. Man fällt die Lösung mit Wasser und rek ausgeschiedene Camphen (RIBAN). — Federförmige Krystalle (aus Alkohol). S 45—48°. Siedep.: 156—157° (cor.). Riecht fade. Spec. Gew. (im flüssigen Zust t° = 0,8881—0,000 839.t° Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung (wenn e = des Alkohols in 100 Gewichtstheilen Lösung) $[\alpha]_D$ = 53,80°—0,03081.e. Verbi

re. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch **Essigsäure** und in-
ıpher $C_{10}H_{16}O$ (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 13, 1756). Giebt beim Erhitzen mit
ɔffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 280° C_5H_{12} und $C_{10}H_{22}$ (?) (BERTHELOT, *J.*

ıres **Camphen** $C_{10}H_{16}$.HCl. *Darstellung.* Man leitet HCl in eine Lösung von
'amphen in 140 Thln. absoluten Alkohol (RIBAN). Eine Dihydrochlorid entsteht
. — Krystalle. Kann im Luftstrome oder im Salzsäurestrome sublimirt wer-
ılzt, beim Erhitzen in einer Salzsäureatmosphäre und unter kleinem Druck,
Rechtsdrehend; in alkoholischer, $10^1/_2$ procentiger Lösung ist $[\alpha]^D = +30,25°$.
altem Wasser langsam zersetzt; zerfällt beim Erhitzen mit 50 Thln. Wasser,
ıf 100° völlig in HCl und Camphen. Verliert beim Kochen mit Alkohol Salz-
von alkoholischem Kali rasch in HCl und Camphen gespalten.

camphen (Austracamphen) wird aus der Salzsäureverbindung von ameri-
Terpentinöl ebenso dargestellt, wie Linkscamphen (BERTHELOT, *J.* 1862, 457).
/öllig dem Tereeamphen; ist nur rechtsdrehend. $[\alpha]_j = +22°$.

ves α-Camphen. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. festes, salzsaures Terpen-
Thln. wasserfreiem Natrium- oder Kaliumacetat 80 Stunden lang auf 170° (RIBAN,
i, 371). — Gleicht völlig dem Linkscamphen. Schmelzp.: 47°; Siedep.:

chlorid $C_{10}H_{16}$.HCl. Aehnelt dem salzsauren Linkscamphen. Schmelzp.:
t an kaltes Wasser und Alkohol einen Theil seiner Salzsäure ab. Regenerirt
ischem Kali oder mit Wasser bei 100° leicht α-Camphen.

ves β-Camphen. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. salzsaures Terpentinöl mit
knem Natriumstearat 30 Stunden lang auf 180°. Das Produkt wird fraktionnirt,
ı 160° siedenden Antheile in ein Kältegemisch gebracht und das ausgeschiedene
gepresst, destillirt und aus Alkohol umkrystallsirt (RIBAN). — Verhält sich ganz
'amphen und ist wahrscheinlich mit diesem identisch. Bildet eine bei 147°
: Salzsäureverbindung, welche mit kaltem Wasser β-Camphen regenerirt, aber
ɛen mit Wasser auf 100° flüssiges Terpen liefert.

ɔcamphen (Camphercamphen). *Bildung.* Beim Erhitzen von Borneol-
$H_{17}Cl$ (aus Borneol und HCl) mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge auf
s, *A. ch.* [5] 6, 383), oder mit Wasser und etwas MgO auf 90—95° (KACHLER,
. Entsteht, neben einem flüssigen, sich nicht mit HCl verbindenden Kohlen-
$C_{10}H_{18}$(?), beim Erwärmen einer Lösung von Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (S. 1764) in
ether mit Natrium (KACHLER, *A.* 197, 127; KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 351; MONT-
l. *ch.* [5] 14, 104). — Krystallmasse. Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 160—161°
iecht nach Terpentinöl und Campher. Inaktiv (R.). Ist im geschmolzenen
echtsdrehend (K.; M.). Wird das Camphen aus seiner Salzsäureverbindung ab-
wodurch man es vollkommen rein erhält), so dreht es nur ganz schwach nach
S.). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Campher, Oxycampher
O_2, Essigsäure und wenig Camphersäure (K., S.). Liefert bei mehrtägigem
it verdünnter Schwefelsäure etwas Borneol. Verbindet sich mit HCl zu Bor-

lcamphen $C_{12}H_{20} = C_{10}H_{15}.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges
erchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ und Jodäthyl mit Natrium (SPITZER, *A.* 197, 133). —
iedep.: 197,9—199,9° (cor.) bei 742,1 mm. Riecht nach Terpentinöl. Spec.
8709 bei 20°. Aktiv.

:ylcamphen $C_{14}H_{24} = C_{10}H_{15}.C_4H_9$. *Darstellung.* Aus Campherchlorid, Iso-
ınd Natrium (SPITZER). — Flüssig. Siedep.: 228—229° bei 750,4 mm. Spec.
8644 bei 20°. Riecht nach Terpentinöl. Linksdrehend.

·hilen. *Bildung.* Beim Destilliren von salzsaurem Terpentinöl über Kalk
N, *P.* 22, 199). — Flüssig. Siedep.: 145° (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 277); 156°
. 9, 60); 135° (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 314). Spec. Gew. = 0,87 bei
). Inaktiv. Bildet mit HCl krystallisirtes Terpenhydrochlorid $C_{10}H_{16}$.HCl.
sich direkt mit Chlor (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 333). Giebt mit Brom
und mit HJ eine flüssige Verbindung (DEVILLE, *A.* 37, 195). Liefert beim
Alkohol und Salpetersäure Terpin (GERHARDT, *Grh.*, 3, 625).

nylen (Terpilen). *Bildung.* Beim Erwärmen von Terpendihydrochlorid
48°) (TILDEN, *B.* 12, 1132). Beim Erhitzen von Terpin mit verd. Schwefel-
. Schütteln von Terpentinöl mit Vitriolöl (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1754).
lung. Man kocht einige Stunden lang Terpin mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4,
), und fraktionnirt das Produkt (TILDEN, *J.* 1878, 639). — Siedep.: 176—178°;
= 0,8526 bei 15°. Inaktiv. Liefert bei der Oxydation p-Toluylsäure, [illegible]

bindet sich nicht mit HCl; wird von NOCl nicht angegriffen. Giebt, in $CHCl_3$ g mit Brom ein Dibromid, das beim Erhitzen in HBr und Cymol zerfällt.

4. **Link-Issoterpen.** *Bildung.* Entsteht, neben Terpenacetat, beim Erhitze linksdrehendem Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$ mit Essigsäureanhydrid auf 135—150° (FLAWI *B.* 12, 2356). — Flüssig. Siedep.: 179,3° (cor.); spec. Gew. = 0,8639 bei 0°; 0,84 20°. Linksdrehend; $[\alpha]_D$ = — 61°. Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung eines hydrochlorides $C_{10}H_{16}.2HCl$. Gleicht dem Terpen aus Elemiharz.

Offenbar dasselbe Terpilen erhielten LAUTH und OPPENHEIM (*Bl.* 8, 7) bei hitzen von festem Terpendihydrochlorid mit Anilin. Es lieferte mit HCl wieder da tallisirte Dihydrochlorid.

Beim Behandeln von festem Terpendihydrochlorid mit Natrium entsteht, MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 19, 155), ein Gemenge von Terpilen $C_{10}H_{16}$, Terpilen $C_{10}H_{20}$ und wenig polymeren Terpenen. Das Terpilen wurde nicht rein erhalte siedete bei 175°, roch citronenölartig, wurde von kaltem Vitriolöl nicht angegriffe gab mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz krystallisir sich in Wasser und Alkohol löste. Die gleichzeitig gebildeten Polyterpene gaben Schütteln mit Vitriolöl ein Gemenge, aus dem sich ein bei 325° siedendes T $(C_{10}H_{16})_x$ isoliren liefs. Es besafs ein spec. Gew. = 0,9222 bei 19,5° und löste 5—6 Vol. absoluten Alkohols. Es wurde von rauchender Schwefelsäure angegriff

5. **Isoterebenten** *Bildung.* Entsteht, neben Polyterpenen, bei 2-stündigem E von Terpentinöl auf 300° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 39, 16). Je nach dem ein rech linksdrehendes Terpentinöl benutzt wird, zeigt das erhaltene Isoberebenten einige schiede (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 216).

α- oder Rechtsisoterebenten. Flüssig. Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = bei 22°. Linksdrehend. Riecht nach alten Citronenschalen. Liefert beim Ste Alkohol und Salpetersäure Terpenhydrat. Giebt mit HCl ein krystallisirtes, linksdr Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$ und ein krystallisirtes Dihydrochlorid (BERTHELOT).

β- oder Linksisoterebenten. Flüssig. Siedep.: 175° (cor.). Spec. Ge = 0,8586 — 0,0007692.t — 0,0000002375.t^2 Linksdrehend; $[\alpha]_j$ = — 10,87°. Oxyd rasch an der Luft und verharzt. Giebt mit Alkohol und Salpetersäure ein Menge Terpinhydrat. Giebt mit Salzsäuregas eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}$.H beim Behandeln, in ätherischer Lösung, eine feste Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Liefert mit Brom eine syrupförmige Verbindung $C_{10}H_{16}Br_2$, die beim Erhitzen und Cymol zerfällt.

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Siedet unter Zersetzung bei 210°; siedet fast u bei 110° bei 20 mm. Spec. Gew. = 0,9927 bei 0°. Erstarrt nicht bei — 15° u nicht beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure. $[\alpha]_D$ = — 0,47°. Regener Erhitzen mit Wasser auf 100° Isoterebenten.

Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in eine Lösung von Isoterebenten oder von salzsaurem Isoterebenten $C_{10}H_{16}.HCl$ (RIBAN). — (aus absoluten Alkohol). Gleicht ganz der Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ des Ter Schmelzp.: 49,5°. Bildet mit Borneolchlorid u. s. w. flüssige Verbindungen. V kochender, wässriger Kalilauge nicht angegriffen, liefert aber beim Erhitzen mit w salzsäurehaltigem Alkohol Terpinol.

Polymere Modifikationen des Terpentinöls. 1. **Colophen** $C_{20}H$ *dung.* Beim Behandeln von Terpentinöl mit Vitriolöl (DEVILLE, *A.* 37, 392), vo tinöl oder Terpin mit P_2O_5 (DEVILLE, *A.* 71, 150). Bei der Destillation von Col (D., *A.* 37, 193). — Hellgelbes, klebriges Oel. Siedep.: 318—320° (cor.) (RIBA [5] 6, 40). Dampfdichte bei 288° und 120 mm = 8,3 (ber. = 9,4) (RIBAN). V Salzsäuregas unter Erwärmen, giebt aber an Kreide wieder alle Salzsäure ab.

Destillirt man das Rohprodukt der Einwirkung von Vitriolöl auf Terpen Wasserdämpfen so geht Rohtereben (Terpilen, Camphen, Cymol) über. Zurü Rohcolophen das bei der Destillation ebenfalls Camphen, Terpilen, Cymol Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ ausgiebt (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1755).

2. **Metaterebenten** $C_{20}H_{32}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Isoterebenten, hitzen von Terpentinöl auf 300° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 39, 19). — Gelb, Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Spec. Gew. = 0,913 bei 20°. Linksdrehe dirt sich sehr rasch an der Luft und geht dann in ein Harz über. Absor säuregas.

Das aus rechtsdrehendem Terpentinöl auf die gleiche Weise dargestellte M tralen siedet nach BERTHELOT bei 360° und hat ein spec. Gew. = 0,91.

3. **Tetraterebenten** $C_{40}H_{64}$. *Bildung.* Entsteht, neben Colophen, beim

·hendem) Terpentinöl mit $SbCl_3$, unter Vermeidung einer Erwärmung ober-BAN, *A. ch.* [5] 6, 42). Man bringt die Masse in überschüssigen absoluten behandelt das Ungelöste mit Aether, wodurch das Tetraterebenten in Lösung ıether wird verdunstet und der Rückstand 1 Stunde lang im Vacuum auf um die letzten Spuren Colophen zu vertreiben. — Durchsichtige, amorphe nuscheligem Bruche. Fast unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in Aether, Ligroïn, Terpentinöl. Spec. Gew. = 0,977. Schmilzt oberhalb 100°; ver-nicht bei 350°. Die Lösung in Aetheralkohol ist linksdrehend. Zerfällt bei :ion in Colophen (Siedep.: 318—320°) und β-Isoterebenten (Siedep.: 176°). rasch an der Luft.

hlorid $C_{40}H_{64}.HCl$. *Darstellung.* Durch Ueberleiten von HCl über gepulvertes ı (RIBAN).

ɔchlorid $C_{40}H_{64}.2HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in eine abge-sche Lösung von Tetraterebenten (RIBAN). — Fest, amorph.

ɔbromid $C_{40}H_{64}.2HBr$. Amorph (R.).

ich dargestellte Terpene und Polyterpene. 1. **Borneen** $C_{10}H_{16}$. Beim Behandeln von Borneol mit P_2O_5 (PELOUZE, *A.* 40, 327); daneben bei 250—280° siedendes Polyterpen (KACHLER, *A.* 164, 78). — Flüssig. —180° (K.); 173—178° (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 7, 626). Verbindet sich Cl und HClO. Wird von Salpetersäure verharzt. Liefert beim Erhitzen mit

ten $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Entsteht, neben Isocajeputen und Paracajeputen leln von Cajeputöl mit P_2O_5 (SCHMIDT, *J.* 1860, 481). — Flüssig. Riecht ıthen. Siedep.: 160—165°. Spec. Gew. = 0,850 bei 15°. Verändert sich Luft. Giebt mit HCl keine krystallisirte Verbindung.

ɔuten $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 176—178°. Spec. Gew. = 0,857 bei 16°.

eputen $C_{20}H_{32}$. Citronengelbe, klebrige Masse. Siedep.: 310—316°. Fluo-Unlöslich in Alkohol und Terpentinöl, löslich in Aether.

otereben $C_{20}H_{32}$. *Bildung.* Bei der Destillation des Einwirkungsproduktes : Camphersäurechlorid mit P_2O_5 (BALLO, *A.* 197, 326). — Gelbliches Oel. —280°. Dampfdichte = 9,6 (ber. = 9,4). Sehr leicht löslich in Alkohol

$C_{15}H_{24}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cederncampher $C_{15}H_{26}O$ mit ER, *A.* 39, 249). — Flüssig. Siedep.: 237°; Dampfdichte = 7,6 (WALTER,

llolterpen $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Einwirkungsproduktes ' Citronellol $C_{10}H_{18}O$ (S. 1761) (WRIGHT, *J.* 1875, 852). — Siedep.: 168—173°.

$C_{10}H_{16}$ aus Copal — s. Copal.

n $C_{15}H_{24}$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Cubebencampher $C_{15}H_{26}O$ oder beim Erhitzen desselben für sich auf 200—205° (SCHMIDT, *B.* 10, 189). 250—260° (?). Liefert mit HJ bei 280°: C_5H_{12}, $C_{10}H_{22}$, $C_{15}H_{32}$ u. a. Oele *J.* 1869, 333).

·en $C_{10}H_{16}$ — s. Isopren C_5H_8.

ën $C_{10}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Geraniol $C_{10}H_{18}O$ (s. Borneol) r mit P_2O_5 (JACOBSEN, *A.* 157, 239). — Flüssig. Siedep.: 162—164°. Spec. 5 bei 20°. Riecht nach frischen Möhren. Oxydirt sich rasch an der Luft. Cl eine flüssige Verbindung. Bildet kein Terpinhydrat.

Harzessenz (Destillationsprodukt des Colophoniums) findet sich ein bei vei bei 169—173° siedende Terpene $C_{10}H_{16}$ (RENARD, *Bl.* 36, 215). — er bei 169—173° siedenden Terpene wird durch H_2SO_4 polymerisirt, das

ıchin $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Entsteht, neben Isopren C_5H_8 und Heveen der trocknen Destillation von Kautschuk oder Guttapercha (WILLIAMS, *J.* 5 Kilo frischer Parakautschuk liefern 250 g Isopren, 2000 g Kautschin und n. Daneben entstehen noch höher siedende Polyterpene, aber nur wenig ben wenig CH_4 und C_2H_4) (G. BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 108; vrgl. A. BOUCHARDAT, [IMLY, *A.* 27, 40). — Das Kautschin riecht nach Citronenöl. Siedep.: 171° 79° (G. B.). Spec. Gew. = 0,855 bei 0°; 0,842 bei 20°. Inaktiv. Wird von nol übergeführt. Wird beim Schütteln mit Vitriolöl polymerisirt, nament-ldung eines festen Körpers $C_{20}H_{32}$ (?). Giebt mit Alkohol und Salpetersäure (BOUCHARDAT, *J.* 1879, 576). Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung der

Hydrochloride $C_{10}H_{16}.HCl$ und $C_{10}H_{16}.2HCl$, welche durch Destillation im Va getrennt werden können. Die Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ bleibt selbst im Kältege flüssig und siedet bei 140° bei 650 mm (B.).

Die Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ wird leichter erhalten durch Einleiten von H eine ätherische Lösung von Kautschin (B.). — Blättchen. Schmelzp.: 50°. Verhäl ganz wie gewöhnliches Terpendihydrochlorid.

Heveen $C_{15}H_{24}$ siedet bei 255—265° (B.). Es absorbirt Salzsäuregas entspre der Formel $C_{15}H_{24}.HCl$. Doch krystallisirt diese Verbindung nicht und ist zer setzbar.

12. **Patchoulin** $C_{15}H_{24}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Patchoulincampher $C_{15}H_{2}$ HCl (in alkoholischer Lösung), mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid (Montgol *Bl.* 28, 415). — Flüssig. Siedep.: 252—255° (cor.) bei 743 mm. Spec. Gew. = 0,9 0°; 0,937 bei 13,5°. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -42,1°$. Wenig löslich in Alkoho Essigsäure, sehr leicht in Aether und Benzol. Verbindet sich nicht mit HCl; un in H_2SO_4.

13. Terpen aus **Rainfarrenöl** $C_{10}H_{18}O$ und P_2O_5. Siedep.: 160—165° (Brun *B.* 11, 452).

14. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ aus **Santelöl** — s. S. 1786.

15. **Valerylen** $(C_5H_8)x$. Das Valerylen C_5H_8 wandelt sich durch Schütteln mit V oder durch Erhitzen, im Rohr auf 250—260°, in polymere Modifikationen um.

Umwandlungsprodukte des Valerylens durch Hitze (Bouchardat, 24). a) **Divalerylen** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,848 bei 0°; 0,836 b 0,802 bei 60°. Riecht nach Citronenöl. Wird von Vitriolöl oder BFl_3 polym Giebt mit Brom das Bromid $C_{10}H_{16}.Br_2$, welches beim Erhitzen oder beim Beh mit Kali in HBr, Cymol und wenig Mesitylen zerfällt (Bouchardat, *J.* 1880, 44

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. *Bildung.* Entsteht neben dem Dihydrochlorid Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Divalerylen. — Flüssig. Siedep bis 120° bei 20 mm.

Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. Bei der Destillation des mit HCl gesättigten rylens im luftverdünnten Raum geht bei 125—140° (bei 20 mm) ein flüssiges D chlorid über, das bei —14° nicht erstarrt. Der Rückstand von der Destillation beim Eintragen einer Spur von Citronenöldihydrochlorid und bildet dann schmelzende Krystalle $C_{10}H_{16}.2HCl$. Dieses feste Divalerylendihydrochlorid ist is und vielleicht identisch mit der analogen Citronenölverbindung.

Divalerylenmono- und Dihydrochlorid geben beim Behandeln mit alkoholische dasselbe Terpinol $(C_{10}H_{16})_2.H_2O$.

b) **Trivalerylen** $C_{15}H_{24}$. Siedep.: 240—250°.

c) Zähflüssige, unterhalb 360° siedende Produkte und ein dem Tetraterebenten des Harz.

Umwandlungsprodukte des Valerylens durch Vitriolöl (Reboul, 373). a) **Trivalerylen** $C_{15}H_{24}$. Gelbliches Oel. Siedep.: 265—275°; spec. Gew. = bei 15°. Riecht nach Terpentinöl.

b) Feste, oberhalb 350° siedende **Polyvalerylene**.

Aetherische Oele ausschliefslich aus Terpenen $C_{10}H_{16}$ oder Po penen $(C_{10}H_{16})x$ bestehend. 1. Das Oel der Früchte von **Abies Reginae** Am (Arcadien) siedet bei 156—192° und entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$. Es verharzt an der Luft und giebt mit HCl eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ (Buchner, *J.* 1864, 536).

2. **Apfelsinenschalenöl.** Besteht aus $C_{10}H_{16}$ (Völckel, *A.* 39, 120).

3. Oel aus dem Kraute von **Athamanta oroselinum.** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 163°; Gew. = 0,843 (Schnedermann, Winkler, *A.* 51, 336).

$C_{10}H_{16}.HCl$. Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 190°.

4. **Bergamottöl.** Wird durch Auspressen der frischen Fruchtschalen von C Bergamia *Risso* bereitet. — Siedep.: 183°; spec. Gew. = 0,856 (Ohme, *A.* 31, 317). Al birt lebhaft Salzsäuregas. Giebt mit Alkohol und Salpetersäure Terpinhydrat (Dum *A.* 71, 348). Hält mehrere Terpene (?) und daneben eine kleine Menge eines sauer haltigen Oeles $(C_{10}H_{16})x.H_2O$ (?) (Soubeiran, Capitaine, *A.* 35, 313).

Bergapten $C_9H_6O_3$. *Bildung.* Scheidet sich beim Stehen von rohem Bergam ab (Mulder, *A.* 31, 70; Ohme, *A.* 31, 320). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 2 (M.). Sublimirbar. Geruchlos. Löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser und Verbindet sich nicht mit HCl und NH_3. Wird von kalter Salpetersäure nicht gegriffen.

Bernsteinöl $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation des Bernsteins ER, *J. pr.* 26, 79). Das durch Alkalien von beigemengten Säuren befreite Oel SON, *J.* 1850, 494), besteht aus einem Gemenge von Terpenen, das von 130—400° (PELLETIER, WALTER, *Berz. Jahresb.* 24, 619). — Der bei 160—170° siedende Anntspricht der Formel $C_{10}H_{16}$, verbindet sich aber nicht mit HCl (DOEPPING, *A.* 1). Durch Schütteln des Oeles mit Vitriolöl geht es in bei 190—200° und 210—220° de Polyterpene über (DOEPPING).

almusöl. Das ätherische Oel aus der Wurzel von Acorus calamus besteht wesentis einem bei 255—258° und wenig eines bei 158—159° siedenden Terpens (KURr, *A.* 173, 4).

Terpen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 158—159°. Spec. Gew. = 0,8793 bei 0°. Bildet mit ine krystallisirte, bei 63° schmelzende Verbindung.

Terpen $C_{15}H_{24}$ (?). Flüssig. Siedep.: 255—258°; spec. Gew. = 0,942 bei 0°; bei 14°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Verbindet sich nicht Cl.

ampheröl. Das flüchtige Oel von Laurus camphora besteht aus einer Auflösung mpher in einem bei 180° siedenden Terpen $C_{10}H_{16}$, das rechtsdrehend ist und mit in krystallisirtes, bei 42° schmelzendes Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ liefert EMAND, *A.* 114, 196).

as flüchtige Oel von **Dryobalanops camphora** (Sumatra) hält eine kleine Menge ei 180—190° siedenden Terpens $C_{10}H_{16}$, das rechtsdrehend ist und ein spec. Gew. 6 bei 15° hat. Es giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung. Daneben ist im in Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ enthalten vom Siedep.: 260°; spec. Gew. 0,90—0,921 . Dasselbe liefert mit HCl die Verbindung $C_{15}H_{24}.2HCl$, welche aus Aetherl in vierseitigen Prismen krystallisirt, sich wenig in Alkohol, aber ziemlich leicht her löst; Schmelzp.: 125°. Mit alkoholischem Kali wird daraus wieder dasselbe terpen regenerirt.

icuten $C_{10}H_{16}$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oel aus der Wurzel von Cicuta (ANKUM, *Z.* 1869, 248). — Siedep.: 166°. Rechtsdrehend. Liefert Terpinhydrat. det sich mit HCl zu einer flüssigen Verbindung, die im Kältegemisch erstarrt. Mit entsteht ein dickflüssiges Produkt $C_{10}H_{12}Cl_4$.

itronenöl Wird durch Auspressen der Schalen von Citrus medica bereitet (in). Enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$, neben wenig eines sauerstoffhaltigen Körpers CHET, SELL, *A.* 6, 281; BERTHELOT, *A.* 88, 346). — Das Terpen siedet bei 167°); 165° (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 317); 174,8° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Gew. = 0,847 bei 22° (BLANCHET, SELL); = 0,8514 bei 15° (BERTHELOT); = 0,8518 bei ° (REGNAULT, *A.* 52, 171). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = + 109,32°$; Siedep.: 177°; spec. = 0,8596 bei 0°; Ausdehnungscoëfficient von 0 bis 20° = 0,0009; Refraktionscoëfficient n_A = 1,470 397—0,000 65.t; Molekularrefraktion = 73,57 (KANNONIKOW, Disser-, Kasan 1880, 103). Dampftension: REGNAULT, *J.* 1860, 40. Aendert beim en auf 200° nicht den Siedepunkt, büfst aber das Drehungsvermögen ein (REGr). Giebt mit Alkohol und Salpetersäure Terpinhydrat; wandelt sich mit P_2O_5 in rung in Tereben und Colophen um (DEVILLE, *A.* 71, 348). Verhält sich gegen säuregemisch wie Terpentinöl. Verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid, das Erhitzen für sich, oder besser mit Anilin, Cymol liefert (OPPENHEIM, *B.* 5, 628).

as Oel aus Citronenschalen besteht: 1) aus einem mit französischem Terpentinöl nstimmendem Terpen, 2) aus Citren $C_{10}H_{16}$, das dem Orangenöle gleicht, 3) l, 4) einem oberhalb 200° siedendem, rechtsdrehendem Oele, 5) Polyterpenen u. a. r (TILDEN, *J.* 1879, 943).

ihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. Beim Einleiten von HCl in Citronenöl wird dasrystallisirte Dihydrochlorid erhalten, welches man auch aus Terpinhydrat erhält 773). (Frühere Versuche über salzsaures Citronenöl: BLANCHET, SELL, *A.* 6, 282; s, *A.* 9, 61; CAPITAINE, SOUBEIRAN, *A.* 34, 318). Beim Erhitzen des Dihydrols mit CaO auf 180° erhielten SOUBEIRAN und CAPITAINE Citren $C_{10}H_{16}$, das bei iedete, spec. Gew. = 0,847.

leibt Citronenöl längere Zeit mit Luft stehen, so scheidet es sauerstoffhaltige talle ab, die bei 46° (MULDER, *A.* 31, 69), über 100° (BERTHELOT, *A.* 88, 346) lzen und sublimirbar sind. Die Krystalle sind fast unlöslich in Wasser, sehr wenig in heifsem Weingeist und verbinden sich nicht mit HCl.

as Oel aus den Fruchtschalen von **Citrus bigaradia** sinensis und Citr. big. myrhält ein bei 178° siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,852 bei 10°. **Stark rechtsd.** Liefert Terpinhydrat. Giebt mit conc. Salzsäure eine **krystallisirte Verbindung** .2HCl (LUCA, *J.* 1857, 481).

Oel aus den Blättern von **Citrus Limonum.** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 166—168°. Gew. = 0,8549 bei 19,5° (GLADSTONE, *J.* 1872, 813).

Oel aus der Rinde der Früchte von **Citrus Lumia** (Calabrien, Sicilien) Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,853 bei 18°. Rechtsdrehend. Wenig löslich in A Bildet Terpinkrystalle. Giebt mit Salzsäure die krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}$.

Oel von **Citrus Limetta** — s. Limettöl.

10. **Conimen** $C_{15}H_{24}$ — s. Elemiharz.

11. Aetherisches Oel des **Copaivabalsams** $C_{20}H_{32}$. Siedep.: 250° (BLANCHE 157); Siedep.: 260°; spec. Gew. = 0,885 (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 321). 250—260°; spec. Gew. = 0,921 bei 10° (STRAUSS, *A.* 148, 151). Löslich in 3 T soluten Alkohols (ST.). Linksdrehend. Dampfdichte = 9,5 (ST.). Identisch m Kohlenwasserstoff aus Santalol (S. 1786) und P_2O_5 (?).

Hydrochlorid $C_{20}H_{32}.4HCl$. Kurze rektanguläre Prismen (aus Alkohol). Sch 54° (BLANCHET); 77° (SOUBEIRAN, CAPITAINE). Verliert sehr leicht Salzsäure.

Das Oel aus Maracaibobalsam ist ein Terpen $C_{20}H_{32}$. Siedep.: 250—260°; sp = 0,892 bei 17°. Färbt sich beim Sättigen mit Salzsäuregas dunkelviolettblau, g kein krystallisirtes Hydrochlorid. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäur Terephtalsäure (BRIX, *M.* 2, 507).

Copaivaölhydrat $3C_{20}H_{32} + H_2O$. *Bildung.* Beim Destilliren von wasse Copaivaöl über Natrium geht anfangs farbloses Terpen $C_{20}H_{32}$, dann das blau über. Durch P_2O_5 entwässertes Copaivaöl liefert, unter diesen Verhältnissen, kei (BRIX, *M.* 2, 511). — Dunkelblaues, in dünneren Schichten blauviolettes Oel. 252—260°. Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol und fetten Oelen. Lie Destilliren über P_2O_5 das Terpen $C_{20}H_{32}$ (Siedep.: 250—260°). Wird von Chro misch schwerer oxydirt als das Terpen $C_{20}H_{32}$ und liefert etwas Terephtalsäure.

Aus einem brasilianischen Copaivabalsam isolirte POSSELT (*A.* 69, 69) risches Oel $(C_{10}H_{16})x$, das bei 252° siedete und ein spec. Gew. = 0,91 hatte. Es schwer in absolutem Alkohol, absorbirte lebhaft HCl, gab aber keine krystallisirte Ve

12. Terpen aus **Dammara australis** — s. Kauricopal.

13. **Dostenöl.** *Darstellung.* Durch Destillation des blühenden Krautes von Orig gare *L.* mit Wasser. — Siedep.: 161°; spec. Gew. = 0,8673 (KANE, *A.* 32, 285).

Im Oele aus **Origanum hirtum** fand JAHNS (*J.* 1879, 942) mehrere Te Carvakrol.

14. **Elemiöl.** *Darstellung.* Durch Destillation von Elemiharz mit Wasser. — 166°; spec. Gew. = 0,852 bei 24° (STENHOUSE, *A.* 35, 305). Siedep.: 174°; spe 0,849 bei 11°; stark linksdrehend (DEVILLE, *A.* 71, 352).

$C_{10}H_{16}.2HCl$. Krystalle; inaktiv (DEVILLE).

15. **Galbanumöl** $C_{10}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Destillation des Galbanumh Wasser (MÖSSMER, *A.* 119, 257). — Flüssig. Siedep.: 160—161°; spec. Gew. = 0 9°. Rechtsdrehend. Giebt kein Terpinhydrat. Liefert mit Salzsäuregas eine kr Verbindung.

16. Terpen des Harzes von **Gardenia lucida** (STENHOUSE, GROVES, *A.* Siedep.: 158°. — Im ätherischen Oele des Harzes ist daneben noch ein bei 25 der Antheil enthalten.

17. **Gomartöl** $C_{10}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Destillation des Gomartharzes (m gummifera *L.* — Antillen) mit Wasser (DEVILLE, *A.* 71, 354). — Riecht wie Terpe $C_{10}H_{16}.2HCl$. Seideglänzende Nadeln.

18. **Gurjunbalsamöl.** *Darstellung.* Durch Destillation des Gurjunbalsams m (WERNER, *J.* 1862, 461). — Siedep.: 255°; spec. Gew. = 0,9044 bei 15°.

19. **Ingweröl.** *Darstellung.* Durch Destillation des Ingwers mit Wasser. — Hä 246° siedendes Terpen ($C_{15}H_{24}$?), spec. Gew. = 0,893, neben wenig eines sauerstof Körpers (PAPOUSEK, *A.* 84, 352).

$C_{10}H_{16}.HCl$ (?). Flüssig; wird durch Einleiten von HCl in rohes Ingweröl e

20. **Latschenöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der jungen Zweige (sammt de der Krummföhre (Latsche, Pinus Pumilio *Haenke*) (bayerische Alpen) mit Wasser. — I Oel riecht angenehm balsamisch. Siedep.: 152°; spec. Gew. = 0,893 bei 17°. wiederholte Destillation über Kalium im Kohlensäurestrome erhält es den Siede das spec. Gew. = 0,875 bei 17°. Linksdrehend. Absorbirt HCl unter Bildung e sigen Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ (spec. Gew. = 0,982 bei 17°) (BUCHNER, *J.* 1860,

In einem Oele, das Jahre lang gestanden hatte, beobachtete DRAGENDORFF 946) die Bildung eines krystallisirten Harzes $C_{20}H_{30}O_3$.

Das Latschenöl besteht nach ATTERBERG (*B.* 14, 2531) aus: 1) einem Terpen $C_{10}H_{16}$, ei 150—160° siedet; spec. Gew. = 0,871 bei 17,5°. Identisch mit gewöhnlichem, drehendem Terebenten.
) einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 171—176°. Spec. Gew. = 0,8598 bei 17,5°. scheinlich identisch mit Sylvestren (aus Fichtenholztheer).
einem Terpen $C_{15}H_{24}$, das nicht unzersetzt gegen 250° siedet, aber mit Wasseren sich unzersetzt verflüchtigen lässt. Riecht angenehm. Absorbirt an der Luft Sauerstoff.
einem dickflüssigen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Terpen $(C_{10}H_{16})x$, das in älte fast erstarrt.

Limettöl. *Darstellung.* Durch Auspressen der Fruchtschalen von Citrus Limetta. — .: 176° (PIESSE, WRIGHT, *J.* 1877, 957). Giebt mit Brom Cymol.

m Limettöl ist ein nicht flüchtiges Harz enthalten, aus dem sich bei längerem Stehen talle $C_{24}H_{28}O_5$ (Schmelzp.: 162°) abscheiden. — Das rohe Limettöl giebt bei der ation mit Chromsäuregemisch Ameisensäure, Essigsäure und Limettsäure (VOHL, *J.* 516).

Lorbeeröl von **Guiana.** Wird durch Einschnitte aus einer Ocote-Art bereitet. Es t aus zwei isomeren Terpenen. Mit Alkohol und Salpetersäure liefert es Terpint (Schmelzp.: 150°) (STENHOUSE, *A.* 44, 309; 50, 155).

Majoranöl wird durch Destillation des Krautes vom Origanum majorana *L.* be- — Längere Zeit mit Luft in Berührung, scheidet es Krystalle $C_{14}H_{30}O_5$ (?) ab, die n Alkohol, Aether, kochendem Wasser, Alkalien und Säuren lösen und beim Er- sublimiren (MULDER, *A.* 31, 69).

Muskatblüthenöl (Macisöl), aus den Blüthen von Myristica officinalis *L.* bereitet, ei 160° siedendes Macen $C_{10}H_{16}$; spec. Gew. = 0,8529 bei 17,5° (SCHACHT, *J.* 1862, Giebt mit Salzsäure eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}$.HCl.

Das Muskatnussöl (Ol. Myristicae aethereum) hält wesentlich ein bei 163—164° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ und daneben etwas Cymol (?) (WRIGHT, *B.* 6, 147). Spec. = 0,8533 bei 15°; linksdrehend (CLÖEZ, *A.* 131, 211). Es liefert kein Terpinhydrat. ICl giebt es eine flüssige bei 194° siedende Verbindung $C_{10}H_{16}$.HCl, die inaktiv ist; Gew. = 0,9827 bei 15° (C.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxal-, etwas Toluylsäure und Terephtalsäure und eine Säure $C_{20}H_{26}O_{16}.2H_2O$ (W.). Muskatnussöl enthält außerdem (2%) eines bei 300° nicht flüchtigen Harzes $C_{40}H_{56}O_5$, Oele $(C_{10}H_{13}O_2)_n$ (Siedep.: 260—280° und 280—290°) und eine mit Campher isomere indung (WRIGHT).
Das „Stearopten" des Muskatnussöles krystallisirt aus Alkohol in Schüppchen CKIGER, *J.* 1874, 917).

Myrthenöl, aus den Blättern, Blüthen und frischen Früchten von Myrtus coms bereitet, besteht aus einem bei 160—170° siedenden Terpen; spec. Gew. = 0,8911 4° (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

Oliben. *Darstellung.* Durch Destillation des Weihrauches mit Wasser (KURBATOW, '3, 2). — Siedep.: 156—158°; spec. Gew. = 0,863 bei 12°.
$C_{10}H_{16}$.HCl. Krystalle. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol. Der über 175° nde, unbedeutende Antheil des Weihrauchöles ist sauerstoffhaltig.

Pappelöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Pappelknospen mit Wasser (PICCARD, 890). — Das Aroma der Pappelknospen rührt vom Pappelöl her. Siedep.: 260 bis Spec. Gew. = 0,9002.

Petersilienöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Petersiliensamen mit Wasser. — ein bei 160—164° (i. D.) siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,865 bei 12° (GERICHTEN, 259; vgl. LOEWIG, WEIDMANN, *P.* 46, 53). Linksdrehend. Giebt beim Erhitzen od Cymol. Liefert kein Terpin und bildet mit Salzsäuregas keine krystallisirte Verng. — Das Petersilienöl hält ein bei 157,5—158° siedendes Terpen, das sich gegen msäuregemisch wie Terpentinöl verhält (SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75). — Die höher den Antheile (270—290°), sowie der Destillationsrückstand, erstarren nicht (G.).

Pfefferöl. *Darstellung.* Durch Destillation des schwarzen Pfeffers mit Wasser (DUMAS, , 159). — Siedep.: 167,5°; spec. Gew. = 0,864 (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 327). rbirt Salzsäuregas, ohne eine krystallisirte Verbindung abzuscheiden.

Pomeranzenschalenöl (Oleum Aurantii corticis) wird theils durch Auspressen, s durch Destillation aus den frischen Pomeranzenschalen (Citrus aurantium var. amara ewonnen. Das durch Auspressen gewonnene Oel heifst Portugalöl. — Hält Hespen $C_{10}H_{16}$, Siedep.: 178° (cor.) (WRIGHT, *J.* 1873, 369). Liefert bei der Oxydation

mit Chromsäuregemisch wesentlich CO_2, daneben etwas Essigsäure und wenig eines sigen Camphers $C_{10}H_{16}O$. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Hesperin $C_{20}H_{26}O_{11}.2H_2O$. Wird nicht durch HJ reducirt.

$C_{10}H_{16}.HJ$. Flüssig. Liefert mit AgCN eine kleine Menge eines Säurenitrils (W

Aus den Pomeranzenblüthen wird das Neroliöl (Oleum Naphae) bereitet. aus frischen, unreifen Pomeranzen gewonnene Oel heifst Petit-grain-Oel. Das Neroli hält ein bei 173° siedendes Terpen und daneben ein fluorescirendes, sauerstoffhaltiges (GLADSTONE, *J.* 1863, 549).

31. Das **Quendelöl** (aus dem Kraut von Thymus Serpyllum) besteht fast ganz einem Terpen (GLADSTONE). — Bestandtheile des Oeles: BURI, *J.* 1878, 981.

32. **Rosenholzöl** (von Convolvulus scoparius) besteht zu $^4/_5$ aus einem bei 249° s den Terpen, das nach Rosen und Santelholz riecht (GLADSTONE).

33. **Sadebaumöl** (Oleum Sabinae). Wird aus den jungen, frischen Zweigen von perus Sabina *L.* bereitet. — Siedep.: 155—161° (DUMAS, *A.* 15, 159).

34. **Templinöl** (Tannenzapfenöl). *Darstellung.* Wird (in der Schweiz) durch lation der zerkleinerten, im August und September gesammelten Zapfen der Weifstanne picea *L.*) bereitet (FLÜCKIGER, *J.* 1855, 642). — Siedep.: 172°; spec. Gew. = 0,856 Linksdrehend. Liefert mit Salpetersäure und Alkohol Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O$ das die gleiche Krystallform wie das aus Terpentinöl gewonnene Terpinhydrat zeigt 118° schmilzt, bei 250° siedet und sich in 11,12 Thln. kochenden Wassers löst. Ab Salzsäuregas ohne eine krystallisirte Verbindung zu bilden. Beim Sättigen eines Ge von Templinöl und absolutem Alkohol mit HCl entsteht das krystallisirte Ter dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. Dasselbe bildet Blättchen, schmilzt bei 55° und lö nicht in kaltem Alkohol.

35. **Tolen.** *Darstellung.* Durch Destillation des Tolubalsams mit Wasser. — S 170° (DEVILLE, *A.* 44, 304; SCHARLING, *A.* 97, 73); 154—160°; spec. G 0,858 bei 10° (KOPP, *A.* 64, 372). Absorbirt sehr leicht Sauerstoff aus der Lu verharzt.

36. **Wacholderöl** (Oleum Ligni Juniperi). *Darstellung.* Durch Destillation des der Zweige und Blätter von Juniperus communis *L.* — Siedep.: 155°; spec. Gew. = bei 25° (BLANCHET, *A.* 7, 165); Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,847 (SOUBEIRAN, TAINE, *A.* 34, 325). Schwach linksdrehend. Liefert Terpinhydrat (?) (B.). Giebt m eine flüssige Verbindung (S., C.). Verhalten des Wacholderöls gegen alkoh Kali: BARTH, *Z.* 1867, 509.

37. **Xanthoxylen** $C_{10}H_{16}$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oel aus den Samen des nischen Pfeffers (der Frucht von Xanthoxylum piperitum *De Cand.*) (STENHOUSE 104, 237). — Siedep.: 162°. Riecht aromatisch. Liefert mit HCl eine flüssige Verbi

CCXXIV. Aetherische Oele.

Als „ätherische Oele" bezeichnet man, zum Unterschiede von den „fetten O jene flüchtigen Flüssigkeiten, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen aus schiedenen Pflanzentheilen gewonnen werden. Die fetten Oele verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen und hinterlassen auf Papier einen bleibenden Fettfleck. ätherischen Oele erzeugen ebenfalls auf Papier Fettflecke, die aber nach einiger Zeit schwinden, vorausgesetzt, dass nicht das ätherische Oel, infolge von Oxydation a Luft, nicht flüchtige Harze beigemengt enthält. Die ätherischen Oele finden sich häufigsten in den Blüthen und Früchten der Pflanzen, seltener in Stengeln und Blä und am seltensten in den Wurzeln. Reich an ätherischem Oel sind die Labiaten, I belliferen und Cruciferen; letztere enthalten meist schwefelhaltige Oele. Je heißer Klima, und je sonniger der Standort ist, um so mehr ätherisches Oel enthalten die Pflan Die ätherischen Oele haben einen hohen Siedepunkt (nicht unter 155—160°), verflüchti sich aber dennoch leicht mit Wasserdämpfen. Sie sind alle durch einen besond Geruch ausgezeichnet und finden deshalb in der Parfümerie eine ausgedehnte Verwend Zur Gewinnung der Oele unterwirft man die Pflanzen der Destillation mit Wasser hochsiedenden Oelen unter Zusatz von Kochsalz) und fängt das Destillat in sog. fl tiner Flaschen auf, d. h. Flaschen mit einem vom Boden aufsteigenden Ableitungs Während sich in der Flasche das specifisch leichte Oel ansammelt, fliefst aus dem Si rohre das Wasser ab. Bei einigen ölreichen Pflanzen (Aurantieen) gewinnt man

Oel durch Pressen (Bergamottöl, Citronenöl u. s. w.). Sind die Pflanzen sehr ·chstoffen, so werden sie mit Fetten, oder besser mit Paraffin ausgezogen. Die Riech- ı dann in das Paraffin über und können demselben durch Ausschütteln mit Alkohol verden. Die Zusammensetzung der ätherischen Oele ist eine sehr wechselnde. ;sten kommen in denselben Terpene $C_{10}H_{16}$ vor; manche Oele bestehen nur en. Völlig terpenfreie Oele sind sehr selten (Rosenöl). Die neben den Terpenen elen vorkommenden Körper gehören den verschiedensten Körperklassen an: sind im Thymianöl, Kümmelöl und Nelkenöl enthalten, ein Keton im Rautenöl, hyd im Zimmtöl, eine Säure im Baldrianöl, zusammengesetzte Aether hkamillenöl u. s. w. Die terpenhaltigen Oele absorbiren meist sehr leicht Sauer- ler Luft und verharzen. Ein Zusatz von Alkohol macht die Oele haltbarer; ;net daher häufig einem Alkoholgehalt in den käuflichen, ätherischen Oelen. ele scheiden in der Kälte feste Stoffe — Stearoptene — aus, die flüssigen An- nn Elaeoptene.

l der Früchte von **Angelica Archangelica** *L.* besteht wesentlich aus einem tig riechendem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 172,5°; spec. Gew. = 0,8487) und hält vahrscheinlich im freien Zustande, Methyläthylessigsäure $C_5H_{10}O_2$ und Oxymyristin- $I_{28}O_3$ (R. Müller, *B.* 14, 2476). Nach Naudin (*Bl.* 37, 108) sieden 70 % des s bei 174—184°, 25 % bei 184—330°. Ueber 330° geht ein blaues Oel über. ›tprodukt, Terebangelen $C_{10}H_{16}$, erhält man rein durch Destillation im Es siedet bei 175° und bei 22 mm bei 87°. Spec. Gew. = 0,838 bei 0°. $[\alpha]_D$ °. Polymerisirt sich beim Erhitzen im Vacuum, im Rohr auf 100° und auch ·ärmen mit Natrium auf 100°. Liefert mit Chlor oder Brom Cymol.

.nöl (Oleum valerianae). *Darstellung.* Durch Destillation der klein geschnittenen ı Valeriana officinalis *L.* mit Wasser. — Bestandtheile (Bruylants, *B.* 11, 452): ı $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 155—160°; giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung l), flüssiges Borneol $C_{10}H_{18}O$ (Siedep.: 205—215°), die Ameisen-, Essig- und ısäureester des Borneols (Siedep.: 225—260°), Borneoläther $(C_{10}H_{17})_2O$ (Siedep.:

.

lllöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Rinde von Croton Elateria *Schw.* mit Hält ein bei 172° siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,862 und daneben einen enden, sauerstoffhaltigen Körper (Völckel, *A.* 35, 307).

.öl. *Darstellung.* Durch Destillation des Holzes von Juniperus virginiana mit ALTER, *A.* 39, 247; 48, 35). — Hält Cedren $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 264—268°) und pher $C_{15}H_{26}O$ (Siedep.: 282°).

l aus den Samen von **Cicuta virosa** hat genau die gleiche Zusammensetzung ömischkümmelöl (S. 1784) (Trapp, *J.* 1858, 444).

nöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Cubeben (Früchte von Piper Cubeba). ltheile (Oglialoro, *B.* 8, 1357): 1. wenig eines Terpens $C_{10}H_{16}$. Siedep.: linksdrehend. — 2. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Siedep.: 264—265°; spec. Gew. = 0°. Linksdrehend. Liefert mit HCl eine krystallisirte Verbindung $C_{15}H_{24}.2HCl$, 8° schmilzt und beim Erhitzen mit Wasser auf 180° das ursprüngliche Sesqui- enerirt. — 3. ein bei 262—263° siedender Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ (?), der sich HCl verbindet.

Schmidt (*Z.* 1870, 189) soll das Oel frischer Cubeben aus zwei Sesqui- vom Siedepunkt 220 und 250° bestehen. Im Oele aus alten Cubeben ist noch Cubebencampher $C_{15}H_{26}O$ enthalten.

vaöl verhält sich gegen HJ wie Cubeben (S. 1777) (Berthelot).

Darstellung. Durch Destillation der Früchte von Anethum graveolens *L.* mit Hält 10% eines Terpens $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 155—160°), 60% eines Terpens vom 70—175° (vrgl. Gladstone, *J.* 1863, 545; 1872, 813) und 30% Carvol (Nietzki, 19).

ptusöl. *Darstellung.* Durch Destillation der frischen Blätter von Eucalyptus *ıb.* — Hält Cymol $C_{10}H_{14}$, Eucalypten $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 172—175°), wenig eines $_{10}H_{16}$ (Siedep.: 150—151°) und Eucalyptol $C_{10}H_{16}O$ (Faust, Homeyer, *B.* 7,); vrgl. Cloëz, *A.* 154, 372).

ustralischem Eucalyptusöl (v. E. odorata oder E. amygdalina?) erhielten ł Oppenheim (*B.* 7, 626) ein bei 172—175° siedendes Eucalypten $C_{10}H_{16}$, das nhydrat lieferte, aber durch Behandeln mit Jod in Cymol überging.

)el der Blätter von Eucalyptus resinifera besteht hauptsächlich aus einem $_0H_{16}$; das Oel aus E. oleosa ist dem Cajeputöl ähnlich (Gladstone, *J.*

9. Fenchelöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Früchte von Anethum Foeniculum *L.* mit Wasser. — Hält ein bei 185—190° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ und Anethol $C_{10}H_{12}O$ (CAHOURS, *A.* 41, 75).

10. Gaultheriaöl (Wintergrünöl). *Darstellung.* Durch Destillation des Krautes von Gaultheria procumbens *L.* (New-Jersey). — Besteht aus Gaultherilen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°) und Salicylsäuremethylester (CAHOURS, *A.* 52, 331). Verhalten des Oeles: PROCTER, *A.* 48, 66.

11. Heracleumöl. Das Oel aus den Früchten von Heracleum giganteum besteht aus Essigsäureoktylester, Buttersäurehexylester (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 193) und Buttersäureäthylester (GUTHZEIT, *A.* 177, 344).

Das Oel der Früchte von Heracleum Spondylium enthält den Essig- und Capronsäureester des Aethylalkohols (ZINCKE, *A.* 152, 1), Buttersäureäthylester, wenig Hexylacetat und wenig Oktylester der Caprinsäure und Laurinsäure (MÖSLINGER, *A.* 185, 49).

12. Römischkamillenöl — s. S. 367.

13. Knoblauchöl. *Darstellung.* Durch Destillation der zerstofsenen Knoblauchzwiebeln mit Wasser. — Hält Allylrhodanid $C_3H_5.CNS$ (WERTHEIM, *A.* 51, 289) und daneben ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das bei 253,9° siedet (WRIGHT, BECKETT, *J.* 1876, 398). Dasselbe liefert mit Brom einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$.

14. Kümmelöl (Oleum carvi). *Darstellung.* Aus den Früchten von Carum Carvi *L.* — Hält Carven $C_{10}H_{16}$ und Carvol $C_{10}H_{13}.OH$ (VÖLCKEL, *A.* 80, 246). Das Carven siedet bei 175—180°; spec. Gew. = 0,861 bei 15°. Mit HCl liefert es eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$, die bei 50,5° schmilzt und sich in Wasser und heifsem Weingeist leicht löst (SCHWEIZER, *A.* 40, 333). Carven siedet bei 176° und verhält sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl (SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75). — Carvol, über erhitzten Zinkstaub geleitet, liefert Cymol und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 173°), der aber verschieden von Carven ist; Carven giebt nämlich bei der Oxydation (mit CrO_3 oder HNO_3) Essigsäure und Harze, der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ aber Terephtalsäure (ARNDT, *B.* 1, 204).

15. Römischkümmelöl. *Darstellung.* Aus dem Samen von Cuminum Cyminum *L.* — Hält Cymol $C_{10}H_{14}$ und Cuminaldehyd $C_{10}H_{12}O$ (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 70).

16. Lavendelöl. *Darstellung.* Aus den Blüthen von Lavandula officinalis Chaix. (Süd-Frankreich). — Hält gewöhnlichen Campher (DUMAS, *A.* 6, 248) und daneben ein Terpen, das bei 200—210° siedet und mit HCl eine unbeständige, flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ liefert (LALLEMAND, *A.* 114, 198). Lavendelöl giebt beim Abdampfen mit alkoholischem Kali ein Harz $C_{20}H_{30}O_3$ (BARTH, *Z.* 1867, 509).

17. Oel aus dem Blättern und jungen Zweigspitzen (vor der Blüthe gesammelt) von **Ledum palustre** *L.* Hält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°) und ein bei 240—242° siedendes Oel $C_{10}H_{16}O$ (FRÖHDE, *J.* 1861, 692). Hält einen krystallisirten Körper $C_5H_8O_2$, der bei 101° schmilzt, bei 174° siedet, rechtsdrehend ist und sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol löst (IWANOW, *J.* 1876, 909). Hält einen krystallisirten Körper $C_{28}H_{48}O$ (TRAPP, *B.* 8, 542).

18. Lorbeeröl. *Darstellung.* Aus den Früchten von Laurus nobilis *L.* — Hält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 164°; spec. Gew. = 0,908 bei 15°; linksdrehend; riecht nach Terpentinöl), — ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 250°; spec. Gew. = 0,925 bei 15°; linksdrehend) und Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ (BLAS, *A.* 134, 1; vrgl. GLADSTONE, *J.* 1863, 547).

Das Oel aus den Blättern des kalifornischen Lorbeers (Onodaphne californica, Laurus californica) hält Terpinol $C_{20}H_{34}O$ (Siedep.: 167—168°; Dampfdichte gef. = 4,7; ber. = 10,0; wird von Natrium schwer angegriffen) und ein bei 215—216° siedendes Oel Umbellol $C_8H_{12}O$ (Dampfdichte = 4,4; ber. 4,3; riecht stark aromatisch; wird von Natrium heftig angegriffen) (STILLMAN, *B.* 13, 629).

19. Meisterwurzöl. *Darstellung.* Aus der Wurzel von Imperatoria ostruthium. — Siedet von 170—220°. Besteht aus Terpenen und Terpenhydraten (HIRZEL, *A.* 72, 313).

20. Menthaöl. Das Oel aus M. viridis hält ein „Stearopten" und ein bei 166° siedendes Terpen (spec. Gew. = 0,876) (KANE, *A.* 32, 286). Es enthält ein Terpen und einen mit Carvol $C_{10}H_{14}O$ isomeren Körper vom Siedep.: 225° und dem spec. Gew. = 0,9515 (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

21. Monardaöl. *Darstellung.* Aus Monarda punctata. — Hält Thymol $C_{10}H_{14}O$ und ein bei 176° siedendes Terpen (ARPPE, *A.* 58, 41).

22. Myrrhenöl. *Darstellung.* Durch Destillation von Myrrhenharz mit Wasser. — Siedet bei 266° und liefert ein sauerstoffhaltiges, leicht verharzendes Oel (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

›ei 262—263° siedende Hauptantheil des Oeles entspricht der Formel $C_{22}H_{32}O$ KIGER, *B.* 9, 471).

elkenöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Gewürznelken (die noch geschlossenen, ge- eten Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus *L.*) mit Wasser. — Hält Eugenol $_{}O_2$ und ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das bei 253,9° (cor.) siedet; spec. Gew. = 0,905 ›°; Dampfdichte = 7,7 (CHURCH, *J.* 1875, 853; vrgl. ETTLING, *A.* 9, 68; BRÜNING, 4. 205; WILLIAMS, *A.* 107. 242).

›as ätherische Oel der **Paracoto**-Rinde hält *α*-Paracoten $C_{12}H_{18}$ (S. 812), *β*-Para- ı $C_{11}H_{18}$ (S. 346), *α*-Paracotol $C_{15}H_{24}O$ (S. 1051), *β*-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ (S. 1051) ·-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ (S. 1051) (JOBST, HESSE, *A.* 199, 75).

)as Oel der Früchte von **Pastinaca** sativa hält Oktylbutyrat (RENESSE, *A.* 30).

'fefferkrautöl (von Satureja hortensis). Hält 20 % Cymol, 30 % Carvakrol, 50 % n und 0,1 % eines Phenols, das nahezu denselben Siedepunkt besitzt wie Carvakrol, n alkoholische Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Dieses Phenol wird ösung in 10-procentiger Natronlauge durch Aether nicht entzogen (Trennung von ıkrol) und liefert ein bei 69° schmelzendes Phosphat. — Das Terpen $C_{10}H_{16}$ siedet 78—180°; spec. Gew. = 0,855 bei 15° (JAHNS, *B.* 15, 816).

)as ätherische Oel aus den Blättern von **Pilocarpus officinalis** besteht aus Pilo- en $C_{10}H_{16}$ und einem bei 250—251° siedenden Oele, das nach einigen Tagen zu festen, durchsichtigen Masse erstarrt (HARDY, *Bl.* 24, 498).

)as **Pilocarpen** ist flüssig; Siedep.: 178°; spec. Gew. = 0,852 bei 18°. Rechts- nd; $[\alpha]_D = +1,21°$. Giebt mit Salzsäure eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}$. , die bei 49,5° schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit Terpentinöldihydro- d. Eine Verbindung $C_{10}H_{16}$.HCl entsteht nicht.

imentöl. *Darstellung.* Aus den unreifen Früchten von Laurus Pimenta *L.* — Hält ben Bestandttheile wie Nelkenöl, nämlich ein bei 255° siedendes Sesquiterpen $_{4}$ (Siedep.: 255°; spec. Gew. = 0,98) und Eugenol (OESER, *A.* 131, 277).

tychotisöl. *Darstellung.* Aus den Samen von Ptychotis ajowan (Ostindien). — Hält ol und ein Terpen $C_{10}H_{16}$, das bei 172° siedet; spec. Gew. = 0,854 bei 12°. Giebt [Cl keine krystallisirte Verbindung.

autenöl. *Darstellung.* Aus dem frischen Kraute oder den Früchten von Ruta graveolens Besteht wesentlich aus Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$ und hält daneben etwas des s $C_{12}H_{24}O$ und eine kleine Menge Terpen $C_{10}H_{16}$ (WILLIAMS, *A.* 107, 374; HALL- s, *A.* 113, 108).

osenöl. *Darstellung.* Wird im Orient aus den Blättern einiger Rosenarten, nament- L. Damascena, gewonnen. Gewinnung des Rosenöls in Kaschmir und Indien: SCHLAGINT- *J.* 1875, 854. — Besteht aus einem geruchlosen Stearopten C_nH_{2n} und einem riechenden Elaeopten (BLANCHET, *A.* 7, 154; FLÜCKIGER, *Z.* 1870, 126).

›as **Stearopten** C_nH_{2n} bildet undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 32,5°; Siedep.: 275° Wird bei 300° schwarz. Wird von Chromsäuregemisch kaum angegriffen; mit ender Salpetersäure entstehen Bernsteinsäure, neben wenig Oxalsäure und Butter- (F.)

)as durch Ausfrieren möglichst von Stearopten befreite **Elaeopten** geht beim Be- ln mit Zink und alkoholischer Salzsäure in das Stearopten des Rosenöles über ı, *J.* 1872, 817).

Rosmarinöl (Oleum Anthos). *Darstellung.* Aus dem frischen, blühenden Kraute tosmarinus officinalis *L.* — Hält 80% eines Terpens $C_{10}H_{16}$, 6—8% gewöhnlichen ıher $C_{10}H_{16}O$ (LALLEMAND, *A.* 114, 197) und 4—5% Borneol (BRUYLANTS, *J.* 1879, — Das Terpen siedet bei 165° (vrgl. KANE, *A.* 32, 284); bei 157—160° (BRUY- s); ist linksdrehend, absorbirt Salzsäuregas, damit ein flüssiges Gemenge bildend, em durch conc. Salpetersäure sich gewöhnliches, festes Terpenhydrochlorid $C_{10}H_{16}$. ausscheiden lässt.

Salveiöl. *Darstellung.* Aus den Blättern von Salvia officinalis *L.* — Hält ein 56° siedendes Terpen, ein bei 171° siedendes Terpen, Salviol $C_{10}H_{16}O$ und ge- lichen Campher $C_{10}H_{16}O$ (MUIR, *Soc.* 37, 678). Im frischen Oel waltet das n (Siedep.: 156°) vor; durch Stehenlassen nimmt die Menge an Salviol und dann ımpher zu. Das Oel aus englischen Blättern hält daneben ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ ep.: 260°).

)as **Terpen** (Siedep.: 156°; spec. Gew. = 0,8635 bei 15°) ist linksdrehend. Es ıt vollkommen mit französischem Terpentinöl überein. Beim Behandeln mit Brom

oder H_2SO_4 liefert es Cymol; mit NOCl giebt es eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{15}NO$ (Schmelzp.: 129°). Bei der Oxydation mit CrO_3 entstehen kleine Mengen Essig- und Terephtalsäure (MUIR, SIGIURA, *J.* 1877, 957; 1878, 980).

Das **Sesquiterpen** $C_{15}H_{24}$ bildet eine dickliche, dunkel smaragdgrüne Flüssigkeit. Siedep.: 260°. Spec. Gew. = 0,9150 bei 15°. Liefert mit CrO_3 Essigsäure und Kohlensäure. Inaktiv.

Das **Salviol** $C_{10}H_{16}O$ ist flüssig, rechtsdrehend. Siedep.: 197—203°. Wird von HCl nicht angegriffen. Verdünnte Salpetersäure erzeugt etwas Oxalsäure, Essigsäure und Campher. Mit P_2O_5 entsteht hauptsächlich ein bei 172° siedendes Terpen. Beim Destilliren mit Brom wird Campher erhalten, ebenso beim Behandeln mit Chromsäuregemisch (MUIR, SIGIURA, *J.* 1878, 980).

34. Santelöl. *Darstellung.* Durch Destillation von gelbem Santelholz (Santalum album *L.*; Bombay) mit Wasser. Ausbeute: 1,25—2,8 % vom Holz. — Besteht aus Santalol und viel mehr Santalal (CHAPOTEAUT, *Bl.* 37, 303).

1. **Santalol** $C_{15}H_{26}O$. Flüssig. Siedep.: 310°. Wird von P_2O_5 in Wasser und das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep. 260°) zerlegt, das sich ganz wie das ätherische Oel des Copaivabalsams verhält.

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_2H_3O_2.C_{15}H_{25}$. *Bildung.* Entsteht, neben einer bei 280—285° siedenden, flüssigen Verbindung $C_{30}H_{46}O$ ($= 2C_{15}H_{24}O - H_2O$), beim Erhitzen von 2 Thln. rohem Santelöl mit 1 Thl. Eisessig auf 150° (CH.). — Flüssig. Siedep.: 265°. Riecht fruchtartig.

2. **Santalal** $C_{15}H_{24}O$. Flüssig. Siedep.: 300°. Wird von P_2O_5 in H_2O und den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ (Siedep.; 245°) zerlegt (CH.).

Erhitzt man rohes Santelöl auf 310°, so liefert es die 3 Verbindungen $C_{20}H_{30}O$, $C_{40}H_{62}O_3$ (dickflüssig, Siedep.: 340°) und $C_{40}H_{60}O_2$ (honigartig; siedet oberhalb 320°). Die Verbindung $C_{20}H_{30}O$ ist flüssig. Siedep.: 240°; wird von P_2O_5 in H_2O und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 175—180°) zerlegt. — Beim Erhitzen von Santelöl mit HCl auf 125° wird ein bei 275° siedendes Chlorid u. a. Körper erhalten.

35. Sassafrasöl. *Darstellung.* Durch Destillation mit Wasser der Rinde oder des Holzes der Wurzel von Laurus Sassafras *L.* (Nordamerika). — Hält 10% Safren $C_{10}H_{16}$ und 90%, Safrol (GRIMAUX, RUOTTE, *A.* 152, 88). — Das Safren siedet bei 155—157°; spec. Gew. = 0,8345 bei 0°; rechtsdrehend.

Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ bildet monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1876, 910), doch bleibt es leicht flüssig und hat dann ein spec. Gew. = 1,1141 bei 0° (G., R.) Siedep.: 232°; Dampfdichte = 5,9 (ber. 5,0) (ST.-ÈVRE, *A.* 52, 396); Siedep.: 231—233° (G., R.). Inaktiv; riecht nach Sassafrasöl. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten; wird von Benzoylchlorid und Natrium nicht angegriffen. Liefert mit Salpetersäure Oxalsäure. Bei der Einwirkung von Chlor soll etwas Campher $C_{10}H_{16}O$ entstehen (FALTIN, *A.* 87, 376).

Pentabromsafrol $C_{10}H_5Br_5O_2$ entsteht aus Safrol und überschüssigem Brom (G., R.). — Krystalle. Schmelzp.: 169—170°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in 15 Thln. Chloroform.

36. Oel der Nadeln von **Sequoia gigantea** (LUNGE, STEINKAULER, *B.* 14, 2265). Enthält wesentlich ein Terpen $C_{10}H_{16}$, daneben Sequojen $C_{13}H_{10}$, ein Oel $C_{18}H_{20}O_3$ und sehr wenig eines Oeles vom Siedep.: 280—290°.

Das **Terpen** $C_{10}H_{16}$ siedet bei 155°; spec. Gew. = 0,8522 bei 15°. $[\alpha]_D = +23{,}8°$. Riecht terpentinartig. Giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung.

Oel $C_{18}H_{20}O_3$. Siedep.: 227—230°. Spec. Gew. = 1,0450. Schwach rechtsdrehend. Riecht stark aromatisch, pfefferminzölartig. Entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff.

37. Spiköl (Oleum Spicae). Wird aus den Blüthen von Lavandula spica *Chaix.* bereitet und ist eine geringere Sorte Lavendelöl. — Hält ein bei 175° siedendes, rechtsdrehendes Terpen und gewöhnlichen Campher (LALLEMAND, *A.* 114, 197). Aus dem Terpen kann eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ dargestellt werden, identisch mit dem gewöhnlichen Terpenhydrochlorid. Das Terpen des Spiköls siedet bei 158° und verhält sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl (SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75).

38. Thymianöl. *Darstellung.* Aus dem frischen, blühenden Kraute des Gartenthymians (Thymus vulgaris *L.*). — Hält Thymen $C_{10}H_{16}$, Thymol $C_{10}H_{13}.OH$ und etwas Cymol $C_{10}H_{14}$ (LALLEMAND, *A.* 102, 119). — Das Thymen siedet bei 160—165°; spec. Gew. = 0,868 bei 20°. Linksdrehend.

CCXXV. Kautschuk und Guttapercha.

(WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreichs.)

Kautschuk findet sich wohl in allen Milchsaft führenden Pflanzen (Euphorbiaceen u. a.), in den europäischen Arten aber in einer so geringen Menge, dass sich seine Gewinnung nicht lohnt. In gröfserer Menge findet sich Kautschuk in den tropischen und subtropischen Euphorbiaceen, Apocyneen, Asclepiadeen, Sapoteen, Lobeliaceen und Artocarpeen. — In Brasilien gewinnt man den Kautschuk aus Siphonia elastica. Der Stamm dieser Bäume wird angeschnitten, der ausfliefsende Milchsaft gesammelt und auf thönerne, kugelförmige Formen gestrichen, die man am Feuer trocknet. Ist die aufgetragene Schicht fest geworden, so wird neuerdings Michsaft aufgetragen, wieder getrocknet u. s. f., bis eine genügend dicke Schicht entsteht. Dann zerschlägt man das Thongefäfs oder schneidet die Kautschukschicht ab. — In St. Salvador lässt man den mit Wasser verdünnten Milchsaft 24 Stunden an der Luft stehen, zieht dann das Wasser ab, bringt die Kautschukmasse durch Zusatz von etwas Alaun zum Erhärten, presst und trocknet sie. — In Indien gewinnt man den Kautschuk aus Ficus elastica; der Kautschuk aus F. religiosa und F. indica ist geringer. Alte Bäume (von F. elastica) geben mehr Milchsaft als junge; der Saft liefert etwa 30% Kautschuk. Der indische Kautschuk wird in flachen Behältern getrocknet und kommt daher in Platten in den Handel. Durch Zusatz von Ammoniak wird das Gerinnen des Milchsaftes verhindert und kann auf diese Weise der Milchsaft conservirt werden. Die beste Sorte Kautschuk heifst Parakautschuk und wird in Brasilien von August bis Februar gewonnen; Kautschuk zweiter Qualität wird von den Ulébäumen geliefert (Artocarpeen, vom Golf von Mexiko bis Guayaquil wachsend), Guatemalakautschuk ist die geringste Sorte (*J.* 1873, 1101). Zusammensetzung des Milchsaftes von Ficus elastica: ADRIANI, *J.* 1850, 520.

Der Kautschuk ist im natürlichen Zustande weifs. Die gelbe bis braune Farbe des rohen Kautschuks rührt vom Trocknen her, weil dieses zuweilen über freiem Feuer geschieht. Der rohe Kautschuk hält etwas Albumin, Fett, ätherisches Oel und Farbstoffe. Alle diese Beimengungen lassen sich durch aufeinander folgendes Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether gröfstentheils entfernen. Das dann ungelöst Bleibende wird durch Lösen in Chloroform und Fällen der Lösung mit Alkohol völlig gereinigt. Der so erhaltene farblose Kautschuk entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$ (ADRIANI, *J.* 1850, 521; 1860, 496). — Reiner Kautschuk löst sich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Terpentinöl (ADRIANI), am besten aber in einem Gemisch aus 6—8 Thln. absolutem Alkohol und 100 Thln. CS_2 (PAYEN, *J.* 1852, 640). Kautschuk löst sich sehr leicht in geschmolzenem Naphtalin (KLETZINSKY, *Z.* 1866, 127). — Kautschuk absorbirt an der Luft Sauerstoff und wird dadurch spröde. Je dünner eine Kautschukschicht ist, um so mehr absorbirt sie Sauerstoff. ADRIANI (*J.* 1860, 496) fand in sprödem Kautschuk: C = 78,3; H = 10,3; O = 11,4; SPILLER (*J.* 1865, 575) in einer 6 Jahr alten Kautschukschicht: C = 64,0; H = 8,5; O = 27,5. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt besonders rasch am Lichte, bei abwechselnder Einwirkung von Luft und Wasser (MÜLLER, *J.* 1865, 576). Kautschukröhren und Stöpsel werden deshalb am besten unter Wasser in undurchsichtigem Thongefäfsen aufbewahrt). Ganz zu verwerfen ist die Aufbewahrung in hölzernen Kisten (HEMPEL, *B.* 15, 914). Hart gewordene Kautschuckgegenstände bringt man auf einige Zeit in Schwefelkohlenstoffdampf und dann in Glasbüchsen, in welchem sich ein Gefäss mit Petroleum befindet (HEMPEL)]. Wird eine dünne Kautschukplatte (erhalten durch Uebergiefsen von Papier mit einer Lösung von Kautschuk in Benzol) unter einem Negativ belichtet und dann auf einen lithographischen Stein übertragen, so erhält dieser die Fähigkeit, an der belichteten Stelle Druckerschwärze anzunehmen (SIMPSON, *J.* 1871, 1126). Belichteter Kautschuk ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in Benzol und Terpentinöl. — Kautschuk ist in dünnen Schichten porös. Er enthält kleine Höhlungen, deren Lumen im vulkanirten Kautschuk verringert ist (PAYEN, *J.* 1871, 45). Durch einen Ueberzug von in Theer gelöstem Asphalt wird Kautschuk ganz undurchdringlich (ARONSTEIN, SIRKS, *J.* 1866, 52; vrgl. GRAHAM, *J.* 1866, 45). — Kautschuk absorbirt sehr rasch Aethylen und Benzol. Leuchtgas durch Kautschukröhren geleitet verliert stark an Leuchtkraft (ZULKOWSKY, *B.* 5, 759). -- Bei der trocknen Destillation des Kautschuks werden Isopren C_5H_8, Kautschin $C_{10}H_{16}$ und Heveen $C_{15}H_{24}$ erhalten. — Beim Erhitzen von Kautschuk oder Gutterpercha mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 280° entstehen zähe Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (?), die oberhalb 350° unzersetzt sieden (BERTHELOT, *Bl.* 11, 33).

Allgemeines Verhalten des Kautschuks: PAYEN, *J.* 1852, 637.

Vulkanisirter Kautschuk. Durch Behandeln mit Schwefel erlangt der Kaut-

schuk die Fähigkeit, innerhalb weiter Temperaturgrenzen seine Elasticität zu bewahren, in hohem Grade dem Zusammendrücken zu widerstehen und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln des reinen Kautschuks wenig oder gar nicht zu lösen. Diese Behandlung (das Vulcanisiren) wird entweder mit Schwefel (HANCOK) oder mit einem Gemisch von Chlorschwefel und CS_2 (PARKES, *J.* 1847/48, 743) vorgenommen. Nach dem ersten Verfahren wird der rohe Kautschuk wiederholt mit Schwefelblumen durchknetet und dann einer bestimmten Hitze ausgesetzt. Im anderen Falle taucht man die zu vulkanisirenden Gegenstände in das Gemisch von Chlorschwefel und CS_2 und erhitzt. Die reinsten Kautschukartikel bestehen nur aus Schwefel und Kautschuk. Zu den gewöhnlicheren Artikeln wird noch Bleiglätte oder Zinkweifs, zuweilen auch noch Harz hinzugefügt. Das Färben der Kautschukwaaren geschieht durch Kienrufs (Ueberschuhe) und Schwefelantimon (rothe Kautschukröhren). Zu den Gegenständen aus Hartgummi kommen noch feste Stoffe (Thon, Kreide u. s. w.). Frische Schnittflächen des Kautschuks haften aneinander. Kautschukröhren werden daher, zum Theil, dadurch hergestellt, dass Kautschukstreifen über einen Draht gelegt und dann abgeschnitten werden. Die frischen Schnittflächen bestreicht man aufserdem mit Ligroïn, wodurch sie beim Aneinanderfügen noch leichter zusammenkleben. Gewinnung und Verarbeitung des Kautschuks und der Guttapercha: BLOSSOM, *Amer. Chemist* 2, 81, 137, 173 u. flg.

Im Gabonkautschuk, der von grofsen Lianen stammt, findet sich Dambosedimethyläther $C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$ (S. 572). Der Borneokautschuk (von Urceola elastica?) hält Dambosemono- und Dimethyläther (S. 571); im Kautschuk von Madagaskar ist Mannit (S. 572) enthalten.

2. Guttapercha findet sich im Pflanzenreiche seltener als Kautschuk. Man hat sie bis jetzt nur im Milchsafte der Sapoteen aufgefunden, besonders in Isonandra gutta (Indien, Sundainseln). Der frische Guttaperchasaft scheidet seine festen Bestandtheile nicht, wie die Kautschukmilch, an der Oberfläche ab, sondern erstarrt zu einer porösen, schwammigen Masse. Gewinnung der Guttapercha auf Malacca: COTTERELL, *J.* 1874, 1196.

Die rohe Guttapercha besteht aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und sauerstoffhaltigen Körpern. Durch Behandeln mit Alkohol und Aether, dann durch Lösen in Terpentinöl, $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol und Fällen mit Alkohol kann reine Guttapercha erhalten werden. Dieselbe entspricht dann der Formel $C_{10}H_{16}$ (ADRIANI, *J.* 1860, 496; HOFMANN, *A.* 115, 97; vgl. SOUBEIRAN, *J.* 1847/48, 744). Die reine Guttapercha ist weifs, unlöslich in Alkohol und Aether, aber löslich in kaltem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und in heifsem Terpentinöl und Benzol (PAYEN, *J.* 1852, 645). Die reine Gutta kann auch durch Auskochen der, vorher mit Wasser und Salzsäure gereinigten, Guttapercha mit Aether erhalten werden (BAUMHAUER, *J.* 1859, 518). Sie ist weifs, sintert bei 100° zusammen und fängt bei 150° an zu schmelzen. Sie ist in kaltem Aether unlöslich, wird aber nach längerer Einwirkung der Luft darin löslich. Von ozonisirtem Sauerstoff und salzsaurem Gase wird sie heftig angegriffen. An der Luft und an der Sonne unterliegt Guttapercha denselben Veränderungen wie Kautschuk, nur oxydirt sie sich noch rascher als dieser (ADRIANI, *J.* 1860, 496). In der Guttapercha, welche in Ostindien zu Telegraphenleitungen benutzt worden und völlig unbrauchbar geworden war, fand HOFMANN (*A.* 115, 297) zwei in Alkohol lösliche Harze (mit 22,2 und 27,9 % Sauerstoff). Der Rest war in Aether löslich und entsprach der Formel $C_{10}H_{16}$. Die spröde gewordene Guttapercha ist nur theilweise in CS_2 löslich (PAYEN, *J.* 1859, 519). Unter Wasser hält sich die Guttapercha unverändert; bei Abschluss des Lichts sogar ziemlich lange an der Luft. Im Sonnenlicht erfolgt aber rasch Oxydation. Der oxydirte Theil der Guttapercha ist unlöslich i[n] Benzol (MILLER, *J.* 1865, 576). Bei der trocknen Destillation liefert Guttapercha di[e]selben Produkte wie Kautschuk.

Durch Auskochen von Guttapercha mit absolutem Alkohol isolirte PAYEN (*J.* 185[2,] 643) zwei Substanzen: Alban und Fluavil, von denen kalter absoluter Alkohol n[ur] Fluavil aufnimmt. Das Alban ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löst s[ich] aber leicht in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und scheidet sich aus der Lösung in CH[Cl_3] oder Aether krystallinisch ab. Es beginnt bei 160° zu schmelzen. — Das Fluavil i[st] amorph, harzig; löst sich in kaltem Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Es wird bei 5[0°] teigartig und ist bei 100—110° flüssig. In ostindischer Guttapercha fand OUDEMA[NS] (*J.* 1859, 517) reichlich Alban, in der Guttapercha aus Surinam aber nur sehr weni[g.] O. giebt dem Alban die Formel $C_{10}H_{16}O$ und bei 130° $C_{20}H_{30}O$; es schmilzt bei 1[..] 1000 Thle. Alkohol lösen in der Kälte 5,1 und beim Kochen 54 Thle. Alban. D[as] Fluavil schmilzt nach O. bei 42° und entspricht der Formel $C_{20}H_{32}O$. Nach BAU[M]HAUER ist die Guttapercha ein Gemenge von Gutta $(C_{10}H_{16})x$ und von Oxyd[en] $C_{10}H_{16}Ox$.

Die Verarbeitung der Guttapercha erfolgt ähnlich wie beim Kautschuk, doch die[...]

...ibe wesentlich zur Darstellung von harten Gegenständen. Sie wird auch mit Kaut... gemischt verwendet. Da sie von Flussäure nicht angegriffen wird (STAEDELER, ..., 137), so werden zum Aufbewahren und Versenden dieser Säure ausschließlich ...chen aus Guttapercha benutzt.

...alata. Wird aus dem Milchsafte von Sapoti Mülleri *Blck.* (dem Bully-tree Guianas) ...nnen. Der eingetrocknete Milchsaft dieses Baumes ist sauerstoffhaltig ($C = 81,3\%$; ... $10,2\%$; $O = 8,5\%$), die daraus dargestellte reine Balata entspricht aber der Formel ... (SPERLICH, *J.* 1869, 789). Die Verwendung der Balata ist jener der Guttapercha ...ich; man benutzt sie zu chirurgischen Apparaten, als Isolator für elektrische Appa... u. s. w.

CCXXVI. Harze und Balsame.

(WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreichs).

Die Harze gehören zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen. Sie finden sich fast in allen ...heilungen des Pflanzenreiches, und zwar in den Zellen, entweder als Antheil der ...wand oder im Zellinhalte. Es sind Produkte der regressiven Stoffmetamorphose. Die ...ze entstehen meist in der Rinde der Pflanzen, und sie ergießen sich dann entweder ...r deren Oberfläche, oder sie sammeln sich im Innern des betreffenden Pflanzentheils. Oft finden sich die Harze mit ätherischen Oelen in den Pflanzen, und sehr viele ...rische Oele verharzen an der Luft, indem sie Sauerstoff aufnehmen und in feste ...per übergehen. In den Pflanzen findet dieser Process nicht statt, dort gehen, umge...rt, die Oele durch Reduktion aus den Harzen hervor (WIESNER, *J.* 1865, 627). — ...ze können auch künstlich dargestellt werden. So wandeln sich Aldehyde, mit KOH ...r P_2O_5 in Berührung, in Harze um. Terpentin-, Wachholder-, Lanvendelöl und auch ...pher liefern, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, Harze (BARTH, *Z.* 1867, 508). ... dem Terpentin- und Lavendelöl entsteht das Harz $C_{20}H_{30}O_8$, aus Campher und ...chholderöl das Harz $C_{20}H_{30}O_2$.

Die Harze sind fest, amorph und meist von glasartigem Bruche. Sie lösen sich ...t in Wasser, aber in Alkohol; die alkoholische Lösung reagirt oft sauer. Die Harze ...n sich zum Theil in Alkalien unter Bildung von Alkalisalzen, die sich wie Seifen ...alten (Harzseifen). Die Lösungen der Harzseifen werden durch Metallsalze gefällt. Harze sind nicht unzersetzt flüchtig. Sie werden durch Reiben elektrisch. Durch ...melzen mit Kali sind aus den Harzen eine Reihe organischer Verbindungen isolirt ...den (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 265; 138, 61; 139, 77). Nur diejenigen Harze, ...he offenbar mit den Terpenen in näherer Verbindung stehen, wie Dammar, Sandarak, ...tix, Weihrauch, widerstehen der Wirkung des schmelzenden Kalis.

Die Gemenge von Harz und ätherischem Oel heißen Balsame. Als Gummiharze ...ichnet man die Gemenge von Harzen und Gummi (Bassorin, Arabinsäure). Sie ent...en ebenfalls zuweilen ätherische Oele.

Die Harze finden eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Firnissen (Politur), ...ellack, Harzseifen (zum Leimen des Papiers); man verwendet sie in der Medicin, ...fümerie u. s. w. — Untersuchung der Harze: ROSE, *A.* 13, 174; JOHNSTON, *A.* 44, ... — Gesetze der Bildung der Harze: HELDT, *A.* 63, 48. — Gang der qualitativen ...lyse von Harzen: HIRSCHSOHN, *Fr.* 17, 256.

...mmoniakgummi. Ist der eingetrocknete, freiwillig ausfließende Milchsaft von Dorema ...moniacum *Don.* (Persien). Officinell. — Hält sauerstoffhaltige Harze (JOHNSTON), ...ummi, 55—66% in Aether und Ligroïn lösliche Harze, 3% Asche u. s. w. (HIRSCH...n, *J.* 1875, 859). Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Protokatechusäure. Salpetersäure entsteht Styphninsäure. Beim Erhitzen mit 10 Thln. Zinkstaub entsteht Hauptprodukt der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$ (Siedep.: 235°) und daneben m- und ...ylol, m-Aethyltoluol und o-Aethylphenolmethyläther $C_2H_5.C_6H_4.OCH_3$ (CIAMICIAN, *B.* ...1658). — Bestandtheile des afrikanischen Ammoniakgummi: Harz = 67,8%; Gummi ...,0%; Bassorin und Unlösliches = 18,9%; Wasser und ätherisches Oel = 4,3% ...ss, *J.* 1873, 867).

...nimeharz. Stammt von Hymenaea Courbaril *L.* (?) (Südamerika). Kommt meist Westindien. — Bestandtheile: LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 314.

...rbol-a-brea-Harz. Stammt von Canarium album (?) (Philippinen). — Hält 7...

eines flüchtigen Oeles, Amyrin (identisch mit dem Produkt aus Elemiharz) und drei k tallisirte Körper: Breïn, Bryoïdin und Breïdin (BAUP, *J.* 1851, 528).

4. Asa foetida (Stinkasant, Teufelsdreck). Ist der aus Einschnitten in die Wu von Ferula Asa foetida *L.* (Scorodosma foetidum *Bunge*) austretende und an der erhärtende Milchsaft (Steppen zwischen dem Aralsee und dem persischen Meerbu Officinell. — Bestandtheile: Gummi, Harz und ätherisches Oel (HLASIWETZ, *A.* 71, Alkohol löst nur das Harz sammt dem Oele. — Zusammensetzung des Harzes: JOHNST Das Harz hält Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4$. Es liefert bei der trocknen Destillation Umb feron, neben gefärbten Oelen, und beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Protokatechusä

Der heftige Geruch des rohen Harzes rührt von dem flüchtigen Oele her, das schw haltig ist, bei 135—140° unter Zersetzung siedet, sich nicht unbedeutend in Wasser leicht in Alkohol und Aether löst. Es scheint ein Gemenge von $C_{12}H_{22}S$ und $C_{..}H$ zu sein (HLASIWETZ). Die alkoholische Lösung des rohen Oeles giebt mit $PtCl_4$ g bis braune Niederschläge, mit $HgCl_2$ weifse Niederschläge, welche sich theilweise Alkohol krystallinisch erhalten lassen. Salpetersäure wirkt auf das rohe Oel h oxydirend ein und erzeugt Essig-, Propion- und Oxalsäure.

5. Bdellium. Stammt von Balsamodendron africanum *Arn.* — Zusammensetz JOHNSTON.

6. Benzoëharz. Fliefst freiwillig und aus Einschnitten in die Rinde von Benzoïn offi *Hayne* (Hinterindien) aus. Man unterscheidet im Handel siamesische Mandelbe (die ausgesuchten Mandeln als „Benzoë in lacrimis") und Penang- oder Sumatrabe Anwendung in der Medicin (Darstellung von Benzoësäure) und zu kosmetischen und Rä mitteln. Die Siambenzoë enthält nur Benzoësäure, die Sumatrabenzoë Zimmtsäure, Benzoësäure (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 113; 119, 136). ASCHOFF (*J.* 1861, 400 in Sumatrabenzoë nur Zimmtsäure. Diese Säure ist auch in der Singaporebenzo halten (WIESNER, *J.* 1872, 1060). THEEGARTEN (*J.* 1874, 922) fand in Siambenzo Benzoësäure, in Sumatrabenzoë vorwiegend Zimmtsäure. Letztere enthielt aufserde flüchtiges Oel C_nH_{2n-8} (?), das bei längerem Erhitzen auf 200° fest wurde.

Aus dem Benzoëharz lassen sich 3 Harze isolieren. Kocht man das Harz mit lösung, so geht γ-Harz (neben Benzoësäure) in Lösung. Zurück bleiben α- und β die man durch Aether trennt. Aether löst nur das α-Harz (VAN DER VLIET, *A.* 3

Das **α-Harz** ist unlöslich in NH_3, leicht löslich in Kali, löslich in Alkoh Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker gefällt. Hält C = H = 7,2%.

β-Harz. Unlöslich in NH_3, leicht löslich in Kali, löslich in Alkohol. Hält C = H = 6,7%.

γ-Harz. Entsteht auch bei längerem Kochen von α-Harz mit Kaliumc Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether. Hält C = 74,4%; H = 8,5%.

Durch Behandeln des Benzoëharzes mit Kalk, alkoholischem Kali, sowie durc einer alkalischen Lösung mit Bleizucker, hat JOHNSTON verschiedene Harze da Beim Schmelzen von Benzoëharz mit Kali entstehen Benzoësäure, Protokate p-Oxybenzoësäure und Brenzkatechin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub werden Tolu o-Xylol, Naphtalin und Methylnaphtalin erhalten (CIAMICIAN, *B.* 11, 274).

7. Canadabalsam. Stammt von Abies balsamea *Marsh.* (Pinus balsamea *L.*) (Nord Hält bis zu 24% eines linksdrehenden Terpens $C_{10}H_{16}$, das bei 167° siedet HCl eine krystallisirte Verbindung liefert. Das Harz ist zu ⁴/₅ in kochenden löslich (FLÜCKIGER, *N. Handwörterb. d. Chem.* 2, 384).

8. Copaïvabalsam. Fliefst durch Einschnitte in die Stämme von Copaifera *Hayne* aus (Brasilien); der Parabalsam ist der geschätzteste; von geringerem Wert Maracaibobalsam. Officinell. Hält ein ätherisches Oel (s. Copaivaöl S. 1780), säure $C_{20}H_{30}O_2$ und Harze. Der Gehalt an flüchtigem Oel schwankt zwischen (PROCTER, *J.* 1851, 528). — Löslichkeit des Balsams in Alkohol und Verhalten: F *J.* 1867, 728. Copaivabalsam löst sich völlig in Ligroïn (Unterschied und Tre Ricinusöl) (WAYNE, *J.* 1874, 1039). — Verhalten des Balsams gegen Kalk und ROUSSIN, *J.* 1865, 573. Die amorphen Harze des Copaïnbalsams sind bis untersucht.

Aus einem älteren Balsam hatte sich beim Stehen eine krystallinische Säur (Oxycopaivasäure) abgeschieden, die sich nicht in Wasser löste, aber leicht und sehr leicht in Aether (FEHLING, *A.* 40, 110). Von conc. Salpetersäure wu eine zerfliefsliche Säure und in ein Harz übergeführt. Aus der ammoniakalisch der Oxycopaivasäure fielen auf Zusatz von Blei- oder Silberlösung Niederschläge Pb((und $Ag.C_{20}H_{27}O_3$ aus.

racaibobalsam fand STRAUSS (*A.* 148, 148) ein Oel $C_{20}H_{32}$ und Metacopaiva-O_4. — BRIX (*M.* 2, 507) fand im Maracaibobalsam: ein Terpen $C_{20}H_{32}$, drei rze von schwach sauren Eigenschaften und eine höchst geringe Menge einer n Säure (Metacopaivasäure?).

[an unterscheidet folgende Sorten Copal: 1. Ostafrikanischer. Findet sich rn Erdschichten an der Ostküste Afrikas und wird dort ausgegraben. Da er ien nach Europa gebracht wird, so heifst er auch ostindischer Copal. Er Trachilobiumarten her (?). — 2. Westafrikanischer. Die Westküsten Afrikas icher an Copal als die Ostküsten. Abstammung unbekannt. — 3. Kaurie-fst aus den Zweigen und Stämmen von Dammara australis *Don.* aus (Neuseeland). merikanischer. Stammt durchweg von noch lebenden Bäumen ab, meist ea Courbaril. — Analysen von Bombaycopal: FILHOL, *A.* 44, 323; SCHIBLER,

ikanischem Copal isolirte UNVERDORBEN (*Berz. Jahresb.* 11, 265) 5 Harze, pal nach einander der Behandlung unterwarf mit: 1. Alkohol von 67%, der arz aufnimmt. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Kupferacetat gefällt, allein nur das Kupfersalz des α-Harzes ist in Aether löslich. 2. Mit lkohol. Dieser löst noch α- und β- und nebenbei γ-Harz. Durch viel über-oncentrirte Kalilauge werden aus dieser Lösung nur β- und γ-Harz gefällt. chlag wird durch H_2SO_4 zerlegt und aus den freien Harzen durch absoluten β-Harz ausgezogen. 3. Was sich in absolutem Alkohol nicht löst, wird mit I und Alkohol von 76% gekocht. Hierdurch wird noch γ-Harz ausgezogen. der Behandlung mit alkolischem Kali bleibende Rest giebt an Alkohol von Kaliumsalz des δ-Harzes ab und hinterlässt ε-Harz. — FILHOL fand UNVER-esultate bestätigt und erhielt für α-Harz die Formel $C_{40}H_{62}O_5$. Es löst sich Alkohol und in Alkohol von 72%, sowie in Aether. — Das β-Harz ($C = 77,0\%$; o) ist weich, schmilzt unter 100° und löst sich in allen Verhältnissen in ther und Terpentinöl. — Das γ-Harz $C_{40}H_{62}O_8$ ist pulverig und löst sich in lkohol und Aether. — Das δ-Harz schmilzt erst in höherer Temperatur unter Es ist unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — Das ε-Harz $C_{40}H_{62}O_2$ it, hart und unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Bei der Destil-Copal geht ein Oel über, das zur Hälfte aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ besteht, 160—165° siedet; spec. Gew. = 0,965 bei 10°. Es verhält sich ganz wie das Bernsteinöl. Die höher siedenden Antheile des Copalöles sind sauerstoffhaltig; l hält aufserdem eine in Wasser lösliche Säure (SCHIBLER, *A.* 113, 338). Die nders die harten, afrikanischen Sorten, finden eine ausgedehnte Anwendung ng von Lacken. Der frische Copal ist schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w., lbe aber als feines Pulver ½—1½ Jahr an der Luft liegen, oder schmilzt ige Zeit, so wird er bedeutend löslicher. Während des Liegens an der Luft r Copal Sauerstoff. Nach VIOLETTE (*J.* 1866, 626) wird der Copal in Äther, entinöl und fetten Oelen auch dann löslich, wenn er im verschlossenen Gefäfs 0° erhitzt wird.

uriecopal (in England zur Firnissbereitung benutzt) hält Gummi und Harze, Theil in Alkohol, zum Theil in Aether lösen. Wird von Chlor, Brom und ersäure heftig angegriffen (MUIR, *J.* 1874, 923). — Nach THOMSON (*A.* 47, cht der Kauriecopal der Formel $C_{40}H_{62}O_6$. Durch Alkohol wird ihm **Dammar-** $_{62}O_7$ entzogen, die nach längerem Stehen krystallinisch-körnig wird. Ungelöst **maran** $C_{40}H_{62}O_6$, das sich nicht in wässrigem Alkohol, aber in absolutem l Terpentinöl löst. Beim Destilliren des Kauriecopals geht ein Oel $C_{10}H_{16}$ über; entsteht auch bei der Destillation mit Kalk (TH.). Durch Destillation mit rt Kauriecopal ein Oel, das fast ausschliefslich aus einem **Terpen** $C_{10}H_{16}$ 7—158°; spec. Gew. = 0,863 bei 18°; sehr schwach linksdrehend) besteht *r.* 39, 240).

rharz. Fliefst freiwillig oder durch Einschnitte aus einer Conifere, Dammara *mb.* aus (Amboina). Wird zur Lackbereitung benutzt.
successives Behandeln mit schwachem Alkohol (wobei 36% Dammarylsäure-öst wurden), absolutem Alkohol (wodurch 43% Dammarylsäure gelöst wurden) ther (welcher 13% Dammaryl aufnahm) trennte DULK (*J.* 1847/48, 740) heile des Dammarharzes.

arylsäurehydrat $C_{45}H_{74}O_4$ ist ein weiches Pulver. Schmelzp.: 56°. **Röthet** kmus. — Dammarylsäure $C_{45}H_{72}O_3$ schmilzt bei 60° und **röthet Lackmus** Das **Dammaryl** $C_{45}H_{72}$ ($= xC_{10}H_{16}$) ist amorph und **schmilzt bei 190°.** RANCHIMONT (*N. Handwörterb. d. Chem.* 2, 919) kann aus Dammarharz durch

alkoholisches Kali ein amorphes **Salz** $K_2.C_{36}H_{58}O_5$ ausgezogen werden; aus dem F davon fällt HCl ein in Wasser lösliches **Pulver** $C_{36}H_{62}O_7$. Durch Eisessig wird aus Harz eine krystallisirte Verbindung ausgezogen. — Mit $KMnO_4$ entstehen aus Da harz Aldehyd, Essigsäure, Propion- und Buttersäure, eine in Wasser, Alkohol und A lösliche zweibasische Säure $C_{20}H_{32}O_6$ u. a. Säuren. Mit Chlor entstehen die K $C_{20}H_{31}ClO_2$ und $C_{36}H_{61}ClO_4$; mit Brom erhält man $C_{20}H_{28}Br_4O_4$, mit Salpetersäure Nitrosäure $C_{10}H_{15}(NO_2)O$ und mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure $(C_{36}H_{53})_2SO_4$.

11. Drachenblut. Wird durch Erhitzen der Früchte von Daemonorops Draco (Indien) gestellt. Die breiige Harzmasse wird in Stangenform gebracht und mit verschie Monocotylenblättern umhüllt. Anwendung zur Darstellung von Firnissen und Lacke. — Zusammensetzung des in Alkohol und Aether löslichen Antheiles des Dra blutes: JOHNSTON. Liefert bei der trocknen Destillation Toluol, Styrol C_8H_8 (GLE BOUDAULT, *A.* 48, 343; BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 326). Mit Salpetersäure entst Oxalsäure und Nitrobenzoësäure (BLUMENAU, *A.* 67, 127). Beim Schmelzen mit werden Benzoësäure, p-Oxybenzoësäure, Phloroglucin u. a. Körper gebildet (HLASI BARTH, *A.* 134, 283). Bei der Destillation von Stangendrachenblut mit Zinkstaub entst Toluol, Aethylbenzol, Styrol ($^2/_3$ vom Gewichte des Harzes) und die Verbindungen C_{11} $C_{13}H_{20}O$ und $C_{16}H_{20}O_2$, von denen nur die letztere in Kali löslich ist (BÖTSCH, *M.* 1,

Verbindung $C_{11}H_{16}O$. Sehr angenehm riechendes, leicht flüssiges Oel. Sie 214—215°. Dampfdichte = 5,5 (ber. = 5,6).

Verbindung $C_{13}H_{20}O$. Gelbliches Oel. Siedep.: 256—260°. Dampfdichte = (ber. = 6,79). Wird von alkoholischem Kali bei 200° nicht angegriffen. Liefert Schmelzen mit Kali Phtalsäure.

Verbindung $C_{16}H_{20}O_2$. Entsteht nur in sehr kleiner Menge. Flüssig. Sie 236—240°.

12. Elemiharz. Es kommen unter diesem Namen Harze von verschiedener Abstammung Handel vor. Officinell ist das Elemi von Jucatan und Mexiko. Es soll von A Plumieri *D. C.* abstammen. Das Elemi von Rio stammt von Icica Icicariba *D. C.* Elemi von Guiana von Icica viridiflora *Lam.*, das Gomartharz (Martinique, Guadel von Bursera gummifera *L.* Die an ätherischem Oel reichen Elemiharze sind wei ROSE (*A.* 13, 192; 32, 297; 40, 307) isolirte aus dem Elemiharz einen krystallisirten einen amorphen Körper (vrgl. HESS, *A.* 29, 136). JOHNSTON (*A.* 44, 338) trennt Elemiharz in zwei krystallisirte Bestandtheile, von denen der eine in kaltem Al leicht, der andere darin schwer löslich war. BAUP (*J.* 1851, 528) erhielt aus Ele krystallisirtes **Amyrin** und krystallisirtes **Elemin.** Letzteres bildet dünne, sechs Prismen, schmilzt bei 200°, löst sich in 20 Thln. 88procentigen Alkohols in der leichter in stärkerem Alkohol; löst sich in Aether. Unlöslich in Wasser. — Nach (*J.* 1876, 911) kommt dem Amyrin die Formel $C_{25}H_{42}O$ zu ($C_{47}H_{78}O_2$ nach HE 192, 180). Es krystallisirt in Nadeln; Schmelzp.: 177°. Sublimirt zum Theil unz Unlöslich in Wasser; 100 Thle. Alkohol (von 92,5%) lösen bei 16° 3,627 Thle. I in Aether, $CHCl_3$, CS_2. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Löslich in Vi Wird von schmelzendem Kali wenig angegriffen.

Acetylamyrin $C_{25}H_{41}(C_2H_3O)O$ [oder $C_{47}H_{76}(C_2H_3O)_2O_2$]. *Darstellung.* Aus A und Essigsäureanhydrid bei 150° (BURI).

Bromamyrin. Brom erzeugt aus Amyrin ein undeutlich krystallinisches (BURI), ein Gemenge von $C_{47}H_{75}Br_3O_2$ und $C_{47}H_{74}Br_4O_2$ (HESSE).

FLÜCKIGER (*J.* 1875, 860) zog aus Elemiharz, durch Alkohol von 22%, Bry $C_{20}H_{38}O_3$ (= $2C_{10}H_{16}.3H_2O$) aus, zurück blieb Amyrin. — Bryoïdin krystallisirt in zenden Prismen; Schmelzp.: 135—136°. Sublimirt leicht. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aether, Essigsäure und Glycerin, ziemlich schwer in Wasser. Durch tro Salzsäuregas wird es roth, blau und zuletzt grün.

Der in kaltem Alkohol schwer lösliche Antheil des Elemiharzes giebt beim Erhitzen Zinkstaub Toluol, m- und p-Aethyltoluol und Aethylnaphtalin (CIAMICIAN, *B.* 11, 1

Im Harze von Icica heptaphylla *Aubl.* (Britisch-Guiana) auch Hyawagummi Conimaharz genannt, (dient als Weihrauch und zur Darstellung von Räucherk fanden STENHOUSE und GROVES (*A.* 180, 253) flüchtiges Conimen $C_{15}H_{24}$ und Je $C_{15}H_{24}$.

Conimen $C_{15}H_{24}$ ist flüssig. Siedep.: 264°. Riecht angenehm aromatisch durch Vitriolöl polymerisirt.

Icacin $C_{46}H_{76}O$ (oder $C_{47}H_{78}O$ — HESSE, *A.* 192, 181) kann dem Harze starken Alkohol entzogen werden. Es wird aus Ligroïn umkrystallisirt. — Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Wasser und in wässriger Kalilauge; mäßig lösl kochendem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, CS_2 und in heißem Benzol.

.calyptusharz. *Darstellung.* Durch Ausziehen der Blätter von Eucalyptus globulus mit ıl (HARTZER, *B.* 9, 314). — Wird aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt durch cker (Trennung des Harzes von Tannin u. s. w.). Giebt mit Vitriolöl eine carmin-Lösung.

.uphorbium. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Euphorbia resinifera *Berg.* afrika). Officinell. Hält 38% Harz, 22% Euphorbon, 18% Gummi, 12% äpfel-Salze und 10% anorganische Stoffe (FLÜCKIGER, *J.* 1868, 809).

'as nicht krystallinisch zu erhaltende **Harz** $C_{18}H_{22}O_2$ (?) scheint der Träger der :fe" des Euphorbiums zu sein (identisch mit BUCHHEIM's Euphorbinsäureanhydrid? 2, 801). Der in kaltem Alkohol lösliche Antheil des Euphorbiums entspricht der l $C_{40}H_{62}O_6$ (JOHNSTON).

.lbanum. Stammt von der Umbellifere Ferula erubescens *Boiss.* (Persien) ab. ell. Enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°), Gummiarten und etwa 60% in und Ligroïn lösliche Harze (HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 859). Das in Aether lösliche ıält C = 71,9%; H = 8,2% (MÖSSMER, *A.* 119, 260). Es löst sich in Kalkmilch icht in Alkohol. Bei der trocknen Destillation liefert es Umbelliferon und ein blaues Oel, das sich ganz wie Kamillenöl verhält (S. 1767). Beim Schmelzen ılbanumharz mit Kali wird Resorcin gebildet. Der in Alkohol lösliche Antheil us Marokko stammenden Galbanumharzes gab beim Schmelzen mit Kali Resorcin ne Säure $C_{10}H_{10}O_6$ (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 850). Mit Salpetersäure entsteht insäure.

ajakharz. Wird durch Ausschmelzen aus dem Holze von Guajacum officinale *L.* ıdien) bereitet. Officinell. — Bestandtheile: Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$, Guajakon-$C_{19}H_{20}O_5$, ein krystallisirter, gelber Farbstoff und ein rothbraunes Harz $C_{14}H_{14}O_4$ $C_{20}H_{20}O_6$), das bei 200° schmilzt, sich in Alkalien und Alkohol, aber schwer in löst (HADELICH, *J.* 1862, 466). Liefert bei der trocknen Destillation Guajol :en) C_5H_8O, Guajakol (Brenzkatechinmethyläther) $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, Kreosol (Homo-atechinmethyläther) $C_7H_6(OH)(OCH_3)$ und Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$ (HLASIWETZ, *A.* 51). Das Guajol ist flüssig; Siedep.: 118°. Spec. Gew. = 0,871 (bei 15°) (VÖLCKEL, 347). Riecht bittermandelölartig. Unlöslich in NH_3. Wird von Salpetersäure zu ure oxydirt; mit Chromsäure entsteht Essigsäure. (Nach LIEBEN u. ZEISEL [*B.* 14, 932] ıjol Tiglinaldehyd $CH_3.CH:C(CH_3).COH$ und kann durch Wasserentziehung aus Jemisch von Acetaldehyd und Propionaldehyd gebildet worden. — Beim Schmelzen von :harz mit Kali entsteht Protokatechusäure. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Kreosol vom durch Alkohol gereinigtem Harze), 30% eines Gemisches von Toluol, p- und ol, wenig Pseudocumol und Guajon $C_{12}H_{12}$ gebildet (BÖTSCH, *M.* 1, 615). Eine alkoho-Lösung von Guajakharz (Guajaktinktur) wird durch Oxydationsmittel (Chlor, Brom, rO_3, HNO_3 u. s. w., besonders auch durch Ozon) gebläut (SCHÖNBEIN, *J.* 1847/48, Die Bläuung ist namentlich durch Chromsäure eine sehr intensive. (Empfindliche on auf Chromsäure) (SCHIFF, *A.* 120, 208). Am Lichte verliert die Guajaktinktur die Fähigkeit durch Ozon gebläut zu werden, und auch im zerstreuten Lichte ert sie sich (SCHÖNBEIN, *J.* 1867, 133). Die Bläuung der Tinktur rührt her von eränderungen der Guajakonsäure (HADELICH). Die Guajaktinktur wird auch durch salze, bei Gegenwart von Blausäure, gebläut (PAGENSTECHER; vrgl. SCHÖNBEIN, 67; SCHAER, *Fr.* 9, 93, 430); außerdem durch verschiedene andere Stoffe: SCHÖNN, 210.

mmigutt. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Garcinia Morella *Desr.* (Siam, Singapore). Officinell; dient auch zu Darstellung von Lacken und als Farbstoff. :andtheile: 79—80% Harz, 13—20% Gummi, ½—4% Farbstoff (BÜCHNER, *A.*

verschiedenen Gummiguttsorten fand CHRISTISON, (*A.* 76, 344) Harz: 64,3—75,5%; : 18,4—21,8%. BÜCHNER (*A.* 45, 72) untersuchte den in Aether leicht löslichen des Harzes, das **Gummiguttgelb.** Derselbe enthielt (übereinstimmend mit 'ON): C = 72,1%; H = 7,2%. Er löste sich äußerst leicht in Aether, etwas ır in Alkohol und bildete ein gelbes Pulver von deutlich saurem Charakter. Diese ure löste sich leicht in verdünnten Alkalien; aus der kalischen Lösung wurde iberschüssiges Kali das Kaliumsalz gefällt. In der ammoniakalischen Lösung ent-ı durch $BaCl_2$, Silber- und Bleilösung Niederschläge. Die Analyse der Niederschläge zu keiner annehmbaren Formel für die freie Harzsäure.

ıs **Gummi** im Gummigutt entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$, es geht beim Behandeln ːrdünnter Schwefelsäure in nicht gährungsfähigen Zucker über (BÜCHNER). Das des Gummigutts giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, Essigsäure, Brenz-ıre $C_5H_8O_4$ und Isuvitinsäure $C_9H_8O_4$.

18. Gummilack. Entsteht durch den Stich einer Schildlaus (Coccus Lacca) auf die jungen saftigen Zweige von Croton lacciferus, Ficus religiosa, F. indica, Ziziphus Jujuba, Butea frondosa u. a. (Bengalen, Irawaddy, Sumatra). Die befruchteten, ungeflügelten Weibchen der Lackschildlaus sammeln sich im Januar an den Zweigenden. Aus diesen quillt d Harzmasse aus und umhüllt die Thierchen. Die von den Insekten befallenen Zweig verlieren alsbald ihre Blätter und sterben ab. Im März ist der Harzausfluss beendi und das Harz starr geworden. Innerhalb der Harzmassen entwickeln sich im Leil jeder Schildlaus 20—30 Larven, welche im Oktober bis November, den Rücken der Mutt durchbrechend, austreten. Im Februar, also vor dem Austritt der jungen Brut, wi das Harz gesammelt. Die Zweige mit dem daran haftenden Harze kommen als Stocl lack in den Handel; das abgelöste und gekörnte Harz heifst Körnerlack. Man bleich das Harz (durch Kohle oder Chlor) und nennt es dann Schellack. Es dient zur Da stellung von Firnissen, Siegellack, in der Feuerwerkerei u. s. w.

Nach N. v. ESENBECK u. MARQUART (*A.* 13, 286) hält der Könerlack: 5 %, eines i Wasser löslichen, rothen Farbstoffes, 3 % Wachs, 72 % Harz (von denen 39 %, i Aether löslich sind) und 25 % Lackstoff (unlöslich in Alkohol, Aether, NH_3).

19. Gurjunbalsam (Wood-oil). Ist eine Art Copaivabalsam. Fliefst aus Einschnitte in die Stämme von Dipterocarpus costatus *Gärtn.*, D. turbinatus *G.* (Ostindien) aus. Officine — Bestandtheile: ein Terpen $(C_{10}H_{16})x$ (Siedep.: 255°), krystallisirte Gurjunsäure $C_{44}H_{68}$ und Harz (WERNER, *J.* 1862, 461).

Nach GUIBOURT (*J.* 1876, 907) hält der Balsam 65 % flüchtiges Oel, 34 %, Harz u 1 % Wasser und Essigsäure. — Aus dem Harze lässt sich durch Ligroïn ein krystal lisirter **Körper** $C_{28}H_{46}O_2$ ausziehen, der bei 126° zu schmelzen anfängt. Seine Lösu in Alkohol ist neutral und inaktiv. Er wird von schmelzendem Kali nicht angegrif (FLÜCKIGER, *J*, 1877, 967). — Verhalten des Balsams: FLÜCKIGER, *J.* 1876, 907.

Verbindung $C_{20}H_{30}O_2 = C_{20}H_{28}(OH)_2$. Wird aus den abgepressten Rückstand des Gurjunbalsams dargestellt und kommt als Copaivasäure (Metacopaivasäure) in d Handel (BRIX, *M.* 2, 516). Isomer mit Copaivasäure (S. 1414). — Wird aus der al holischen Lösung, durch Wasser, in seideglänzenden Nadeln gefällt. Schmelzp.: 126—1 Löslich in Aether und Alkohol. Indifferent; unlöslich in Alkalien.

Diacetat $C_{24}H_{34}O_4 = C_{20}H_{28}(C_2H_3O)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen der Verbind $C_{20}H_{30}O_2$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (B.). — Nadeln (aus Alkohol). Erw etwas über 60° und schmilzt bei 74—75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

20. Jalapenharz. Das officinelle Jalapenharz wird durch Extraktion der Wurzelknollen Ipomoea Purga *Hayne* (Convolvulus Purga *Wend.*) (Mexiko) mit Alkohol bereitet. Au dem kommt im Handel auch ein Jalapenharz vor, das aus den Jalapenstengeln Ipomoea Orizabensis abstammend) dargestellt wird. Das officinelle Jalapenharz h Aether lösliches Convolvulin $C_{31}H_{50}O_{16}$ (ein Glukosid) und ein in Aether lös „Weichharz" (KAYSER, *A.* 51, 100). Die stängelige Jalape hält ein anderes Gl Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$.

21. Ladanum (Labdanum). Ist der eingetrocknete Milchsaft von Cistus creticus. — I Alkohol lösliche Antheil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{66}O_7$ (JOHNSTON).

22. Harz des **Lärchenschwammes** (MASING, *J.* 1875, 861). Enthält 4 Harze denen 2 in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Diese beiden Harze lassen sich $CHCl_3$ trennen. Der in $CHCl_3$ unlösliche Theil entspricht der Formel C_{4} schmilzt bei 125° und löst sich in 303,8 Thln. Alkohol. Der in $CHCl_3$ lösliche hat die Formel $C_6H_{10}O$, schmilzt bei 90° und löst sich in 130 Thln. Alkohol. — Alkohol leicht lösliche Antheil des Lärchenschwammharzes lässt sich durch Fäll Wasser in zwei Harze zerlegen. — Bei der trocknen Destillation des Lärchensch harzes entsteht Umbelliferon. Bei längerem Kochen mit Kalk scheint es veränd werden; aus der Lösung können durch HCl 2 Säuren gefällt werden, von de eine $C_{39}H_{63}O_4$ sich in $CHCl_3$ nicht löst, die andere $C_{35}H_{52}O_6$ aber darin löslich

23. Harz von **Laëtia resinosa** *Loefft.* (Tropisches Amerika). Bestandtheile: M *A.* 4, 262.

24. Larreaharz. Findet sich, nach Art des Gummilacks, auf den Zweigen von mexicana (Süd-Californien, Arizona). — Hält 61,7 % in Alkohol lösliches Harz, in Aetzkali lösliche Stoffe (Lackstoff), 1,4 % in Wasser löslichen Farbstoff u. s. w. MANN, *B.* 13, 756).

25. Masopin $C_{22}H_{36}O$. Ist der krystallisirbare Bestandtheil des Harzes (eingetro Milchsaftes) eines in Mexiko Dschilte genannten Baumes (GENTH, *A.* 46, 1 Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 155°. Löslich in absolutem Alkohol. Liefert l trocknen Destillation ein Terpen und eine in Blättchen krystallisirende Säure.

ix. Fliesst freiwillig oder häufiger aus Einschnitten in die Rinde von Pistacia L. variet. γ. Chia D. C. (Insel Chios) aus. Dient zur Darstellung von Fir-d Kitten; wird auch zu Pflastern verwendet. — Besteht aus einem in Alkohol lös-ırz $C_{40}H_{62}O_4$ mit saurem Charakter und einem in Alkohol unlöslichen Harze (JOHNSTON).

ıasharz. Fliefst aus Einschnitten in den Stamm von Cholophyllum caloba ;ifolium (Maynas) aus. — Kochender Alkohol entzieht dem Harze einen in ıonoklinen Säulen krystallisirenden Körper $C_{14}H_{18}O_4$. Derselbe löst sich in Aether und Essigsäure, aber nicht in Wasser (LEWY, *A. ch.* [3] 10, 374).

ːabalsam. Wird durch Auskochen der Zweige von Balsamodendron gileadense lten (Arabien). Wird in der Parfümerie benutzt. — Hält 10 % ätherisches Oel , 12 % in Alkohol unlösliches und 70 % in Alkohol lösliches Harz (BONASTRE,).

'he. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Balsamodendron Ehrenbergianum l-Arabien). Officinell. — Hält 67,75 % Gummi (Bassorin und Arabin), 4,8 % in ılösliches, 12,6 % in Aether lösliches und 14,1 % in CS_2 lösliches Harz (BRÜCKNER, 728). Das Harz wird beim Schmelzen mit Kali nur schwer angegriffen und ɔtokatechusäure und etwas Brenzkatechin (HLASIWETZ, BARTH). — Aetherisches Iyrrhe s. S. 1784.

ınum (Weihrauch). Ist der eingetrocknete Milchsaft von Boswellia papyrifera Abyssinien). Officinell. — Hält 7 % ätherisches Oel (Oliben $C_{10}H_{16}$), 72 % Harz ımi (KURBATOW, *A.* 173, 1). Das Gummi ist identisch mit Arabin (HECK-Γ. 1858, 482). Das Harz enthält C = 77,0 %; H = 11,0 %. Bei der trockenen ɔn liefert es oberhalb 360° siedende flüssige und harzige Destillate, wahrschein-ːnge von Polyterpenen mit sauerstoffhaltigen Körpern (KURBATOW).

ıax. Stammt von Opoponax Chironium *Koch.* — Der in Alkohol lösliche Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{60}O_{14}$ (JOHNSTON). Liefert beim Schmelzen Protokatechusäure und etwas Brenzkatehin. — Löslichkeit und Verhalten des :: HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 860.

des **Palisanderholzes.** Das Holz enthält bis zu 35 % durch Alkohol aus-Harz. Dasselbe ist glänzend schwarz von glasigem Bruche. Spec. Gew. = i 15°. Schmelzp.: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, nd CS_2; löslich in Aetzalkalien. Formel $C_{21}H_{21}O_6$ (?) (TERREIL, WOLFF, *Bl.*

balsam. 1. Schwarzer. Ist der aus Einschnitten in den Stamm von Myro-sonatense *Klotzsch* ausfliefsende Balsam (Balsamküste, San-Salvator). Wird in ːin und Parfümerie angewendet. — Hält 77,4 % Harz: 17,1 % Gummi (Arabin) ·isches Oel (ATTFIELD, *J.* 1863, 557). Das Oel besteht aus Zimmtsäurebenzyl-aus Zimmtsäurezimmtester (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). Es besteht wesentlich tsäurebenzylester; im Balsam kommt aufserdem freie Zimmtsäure vor (KACHLER,). Das Oel besteht nur aus Zimmtsäure- und Benzoësäurebenzylester; Zimmt-ommt im Perubalsam nicht vor (KRAUT, *A.* 152, 129). Aus dem Balsam lassen , Benzylalkohol, 46 Thle. roher Zimmtsäure und 32 Thle. Harz gewinnen ɩ). Das Harz hält C = 66,8 %; H = 6,3 % (KRAUT). Es liefert beim Schmelzen Protokatechusäure und etwas Benzoësäure (KACHLER).

fser (Liquidambar). Fliefst aus Einschnitten in Liquidambar styraciflua *L.* Amerika) aus (PEREIRA, *A.* 77, 309). Wird in der Parfümerie verwendet. Ent-flüchtiges Oel (SCHARLING, *A.* 97, 70); enthält krystallisirtes Myroxocarpin ·SE, *A.* 77, 306). Enthält Styrol, Styracin und Zimmtsäure (HARRISON, MAISCH, 356).

Iolze alter Stämme von **Podocarpus cupressina** (var. imbricata *Blume*) (Java) ı ein Harz, das fast ganz (zu 98 %) aus Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$ besteht NS, *A.* 170, 213).

von **Quebracho colorado** (Soxopterigium Lorentii *Grieseb.*). Sammelt sich, lickter Saft, in den Höhlungen und Rissen des Baumes an. — Leicht löslich ɔl, Aceton und Essigäther; löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Benzol, Cl_3 und Terpentinöl. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin. Beim ı mit Kali entstehen Protokatechusäure (?) und Phloroglucin, mit Salpetersäure xalsäure und Pikrinsäure gebildet (ARATA, *J.* 1878, 984).

penum. Stammt von Ferula persica *Willd.* (Persien). Officinell. — Der in Alkohol .ntheil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{58}O_9$ (JOHNSTON). Hält 7¹⁄₄ %

ätherisches Oel; Reaktionen des Sagapenum: HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 860. Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin.

37. Sandarak. Fliefst freiwillig oder aus Einschnitten in die Stämme und Aeste von Callitris quadrivalvis *Vent.* aus und erhärtet alsbald (Nordwestafrika). Dient zur Darstellung von Firnissen. — Besteht aus drei Harzen. Das α-Harz $C_{40}H_{62}O_5$ ist in kleiner Menge vorhanden. Es löst sich schwer in Alkohol. — Das β-Harz $C_{40}H_{62}O_6$ ist blassgelb, leicht löslich in kaltem Alkohol und wird bei 100° weich. Sandarak enthält etwa 67% β-Harz. — Das γ-Harz $C_{40}H_{60}O_6$ ist ein blassgelbes Pulver. Es löst sich in heifsem Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung durch Kali gefällt. Es ist schwer schmelzbar.

38. Scammonium. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Convolvulus Scammonia *L.* (Orient, Südosteuropa). Das officinelle Scammoniaharz wird der Wurzel durch Alkohol entzogen. Hält 65—73% Jalapin.

Das französische Scammonium ist der ausgepresste und eingetrocknete Saft aus den Wurzeln von Cynanchium Monspeliacum *Lin.* Verhalten: JESSLER, *J.* 1868, 807.

39. Storax (Styrax liquidus). Wird durch Auskochen der jüngeren Rinde von Liquidamber orientale *Mill.* mit Wasser bereitet (Südwestliches Kleinasien, Nordsyrien). Wird in der Parfümerie benutzt und zur Darstellung von Salben. — Bestandtheile (W. MILLER, *A.* 188, 184): Styrol C_8H_8, Zimmtsäure, Styracin, wenig Zimmtsäureäthylester, ziemlich viel Zimmtsäurephenylpropylester $C_9H_{11}.C_9H_7O_2$, nach Vanillin riechende, bei 65° schmelzende und mit $NaHSO_3$ verbindbare Krystalle (Aethylvanillin?) und zwei alkoholartige Körper (Storesin), theils frei, theils an Zimmtsäure und in kleiner Menge auch an Natron gebunden.

Storesin $C_{36}H_{58}O_3$. *Darstellung.* Je 600 g im Dampfbade durch ein Tuch filtrirten Storax werden mit 67 g NaOH und 1½ l Wasser übergossen. Nach zweitägigem Stehen filtrirt man die Lösung ab und behandelt das Ungelöste mit kaltem Alkohol. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Ligroïn ausgezogen. Es bleibt nun Storesin zurück, das man wiederholt mit verdünnter Kalilauge (1 Thl. KHO, 1000 Thle. Wasser) behandelt. Die ersten Auszüge halten ziemlich reines β-Storesin, die letzten reines α-Storesin.

α-Storesin. Amorph. Schmelzp.: 160—168°. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, aus der Lösung wird durch CO_2 ein Theil des Storesins gefällt. Versetzt man die Lösung mit conc. Kalilauge, so fällt das Salz $K.C_{36}H_{59}O_4$ in Nadeln nieder. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

β-Storesin bildet weifse Flocken, die bei 140—145° schmelzen. Seine Kaliverbindung $K.C_{36}H_{59}O_4$ (bei 100°) ist amorph, in Wasser leichter löslich als jene des α-Storesins und wird aus der wässrigen Lösung durch Kalilauge als ein Oel gefällt, das bald erstarrt.

Aus Storesin und Acetylchlorid entsteht der Mono- und Triacetylester des Storesins. Von HJ wird Storesin in eine isomere, krystallisirte Verbindung umgewandelt. Mit Chromsäuregemisch liefert Storesin Essigsäure. Brom, in eine ätherische Storesinlösung getropft, bildet einen krystallisirten Körper $C_{36}H_{55}Br_3$ (MILLER, *A.* 189, 356).

Der feste Storax (Styrax calamitus) des Handels ist ein Gemisch von flüssigem Storax mit dem Rindenpulver von Liquidamber orientale.

40. Terpentin. Fliefst aus Einschnitten in den Stamm verschiedener Coniferen aus. Die gröfste Menge wird in Nordamerika aus Pinus australis gewonnen. Der in der Medicin benutzte Terpentin stammt ausschliefslich von Pinus maritima *Lam.* (Südfrankreich, Portugal). In Niederösterreich gewinnt man Terpentin aus Pinus Laricis *Poir.*; Larix europaea *D. C.* liefert den venetianischen Terpentin. — Bestandtheile: Terpentinöl und das Anhydrid der Abiëtinsäure $C_{44}H_{64}O_5$. Beide Bestandtheile werden durch Destillation getrennt; erfolgt diese unter Zusatz von Wasser, so hinterbleibt das officinelle „gekochte Terpentin" (Terebenthina cocta). Destillirt man ohne Wasser, so hinterbleibt Colophonium. Im Terpentin kommt, aufser dem Anhydrid, auch krystallisirte freie Abiëtinsäure vor. Erhält man gekochten Terpentin oder das Rohharz einige Zeit im Schmelzen, so wird es durchsichtig und bildet Colophonium, weil dann alle Abiëtinsäure in das amorphe Anhydrid übergegangen ist.

Bei der Oxydation von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure entstehen ...phtalsäure $C_8H_6O_4$, Trimellithsäure $C_9H_6O_6$ und Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (SCHREDER, *A.* ... 93). VOGEL (*J.* 1869, 785) will bei der Oxydation von Terpentin mit conc. Salpetersäure eine amorphe Säure $C_{18}H_{32}O_{10}$ (?) erhalten haben. Colophonium für sich destillirt, liefert die sogenannte Harzessenz (der bis etwa 360° überdestillirende Antheil des Destillates) und Harzöl (über 360° siedend); zugleich entweichen Gase, die 11,5% CO, 15% CO_2 und ... Aethylen und Butylen enthalten (SCHIEL, *A.* 115, 96). Beim Destilliren von Colophonium mit überhitztem Wasserdampf wird Benzol erhalten; steigert man die Temperatur, so geht Toluol über (SMITH, *J.* 1876, 370). Nach BRUYLANTS (*B.* 8, 1463) werden

ion von Colophonium mit gelöschtem Kalk oder von pimarsaurem Calcium Aethylen, Propylen, Amylen, Aceton, die Ketone $CH_3.CO.C_2H_5$, $CO(C_2H_5)_2$, l, Methyläthylbenzol, Terpen $C_{10}H_{16}$ und Diterpen $C_{20}H_{32}$ gebildet. Durch 2 Thln. Colophonium mit 1 Thl. Schwefel auf 400° entsteht ein flüchtiger rstoff Colophtalin $C_{11}H_{10}$ (?), der flockig ist, bei 70° schmilzt und bei 400° st leicht löslich in Benzol, CS_2, Aether, kochendem Alkohol und kochendem RIE, *J.* 1874, 921). Durch Oxydationsmittel geht er in Oxycolophtalin ; mit Chlor entsteht $C_{11}H_8Cl_2$, mit heifser Salpetersäure Nitrocolophtalin. liert beim Kochen mit Alkali allen Stickstoff als NH_3 und bildet Coloph-. Durch Schmelzen mit Kali entsteht aus diesen Derivaten Colopha-H_6O_2, eine nicht schmelzbare, nicht flüchtige und in Alkohol, Aether und lösliche Substanz. Durch Behandeln mit Chlor bei Rothgluth entsteht daraus das durch Schmelzen mit Kali in Colophaluminsäure $C_{10}H_6O_4$ übergeht.

senz. Das durch Destillation von Fichtenharz gewonnene flüchtigste Produkt Fabrikation von Schmiermitteln benutzt wird) hält, neben unzersetztem Colophoch von Abietinsäureanhydrid), m-Methylisopropylbenzol, einen Kohlenwasserstoff ttersäure, Capronsäure (KELBE, *A.* 210, 12) und Methylpropylessigsäure $C_6H_{12}O_2$. Natron gewaschene Harzessenz mit Vitriolöl geschüttelt, so gehen in die Schwefel- und Isocymol über (KELBE). — TILDEN (*B.* 13, 1604) fand in der Harzessenz ealdehyd, kein Benzol und Toluol, einen bei 103—104° siedenden Kohlen-$_5H_8$, Heptan C_7H_{16} (Siedep.: 95—97°) und ein inaktives Terpen (das mit öhnliche Dihydrochlorid lieferte). Schüttelt man den bei 103—104° siedenden Harzessenz mit Vitriolöl und giefst dieses dann in Wasser, so scheidet sich r Niederschlag $C_{20}H_{28}O_3$ (?) ab, der bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert, von denen die eine gut krystallisirt. ARMSTRONG und TILDEN (*B.* nden in der Harzessenz aufserdem den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der auch irkung von Natrium auf Terpendihydrochlorid u. s. w. entsteht. — RENARD isolirte aus Harzessenz: C_7H_{12} (Siedep.: 103—106°), wenig C_8H_{14} (Siedep.: C_9H_{16} (Siedep.: 140°), ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 150°), zwei isomere rstoffe $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 150°) und zwei Terpene (Siedep.: 169—173°), sowie und Valeriansäure. Das von KELBE aufgefundene Cymol entsteht erst bei ung von H_2SO_4 auf die Terpene. — Beim Erhitzen von Harzessenz mit tweichen H_2S und CS_2 und es geht ein Kohlenwasserstoff über, der aus lättern krystallisirt und bei 94—95° schmilzt. Derselbe entsteht auch bei der von PCl_5 auf Harzessenz. Er ist nicht unzersetzt flüchtig; bei der Destillain einen in Nadeln krystallisirenden Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{11})_x$ (Schmelzp.: ELBE, *B.* 11, 2174).

l. Das über 360° siedende Destillationsprodukt des Colophoniums hält viel es Colophonium, Säuren und Phenole, die durch Natron entfernt werden hinterbleiben dann nur Kohlenwasserstoffe. Das Harzöl destillirt, selbst im ht unzersetzt (KELBE, *A.* 210, 11).

oninhydrat $C_{10}H_{22}O_3 + H_2O$. Bleibt Harzessenz einige Zeit mit Wasser in namentlich der bei 103—104° siedende Antheil (KELBE), so bildet sich Colot (TICHBORNE, *J.* 1869, 786; ANDERSON, *J.* 1869, 787). — Dasselbe bildet Prismen. Schmelzp.: 106° (A.). Sublimirt leicht, dabei zum Theil in Colo-$H_{22}O_3$ übergehend. Verliert auch über Schwefelsäure und im Vacuum das er. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CCl_4, schwer löslich enzol und noch schwerer in CS_2. Wird von Brom lebhaft angegriffen. Mit ersäure entsteht Oxalsäure. Beim Erwärmen mit HCl, H_3PO_4, H_2SO_4, id Weinsäure entstehen meist grün gefärbte Produkte. Das freie Colophonin krystallinisch.

sam. Fliefst aus Einschnitten in den Stamm von Myroxylon toluiferum *Humb.* es Südamerika) aus. — Anwendung in der Medicin und zur Darstellung von eln. — Bestandtheile: freie Benzoësäure und Zimmtsäure, sowie Benzoësäure-, end Zimmtsäurebenzylester (BUSSE, *B.* 9, 830), wenig Tolen $C_{10}H_{16}$ (DEVILLE, und Harze $C_{18}H_{19}O_4$ und $C_{18}H_{20}O_5$ (KOPP, *J.* 1847/48, 736; vrgl. SCHARLING,

rz $C_{18}H_{19}O_4$ ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist braun und 60°. Seine Lösung in Aetzkali oxydirt sich leicht an der Luft und geht andere Harz über. Bei der trocknen Destillation liefert es Benzoësäure-?).

rz $C_{18}H_{20}O_5$ ist bräunlichgelb, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt)°. Löslich in Aetzkali.

Bei der trocknen Destillation des Toluharzes entsteht Toluol C_7H_8 (DEVILLE). Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Blausäure, Bittermandelöl und Benzoësäure gebildet (KOPP).

42. Urnenharz. Findet sich häufig in heidnischen Grabstätten (HOSTMANN, FLÜCKIGER, *J.* 1875, 862). — Enthält 60% durch Aether ausziehbares Harz (C = 72,8%; H = 9,3%), das bei der trocknen Destillation Brenzkatechin liefert. Beim Schmelzen mit Kali resultirt daraus ein chinonartiger Körper.

43. Xantorrhoeaharze (Akaroïdharze). Das rothe Xantorrhoeaharz (Gummi Nutt) bedeckt die Stämme von Xantorrhoea australis (Südaustralien). Das gelbe Xantorrhoeaharz (Botanybayharz) stammt von X. hastilia *Sm.* Dient zur Darstellung gefärbter Lacke und Firnisse. — Bestandtheile des gelben Akaroïdharzes: Zimmtsäure, sehr wenig Benzoësäure und Harze (STENHOUSE, *A.* 57, 84). Das in Alkohol lösliche Harz entspricht der Formel $C_{10}H_{10}O_3$ (JOHNSTON). Beim Behandeln des Harzes mit Salpetersäure entsteht viel Pikrinsäure (STENHOUSE); beim Schmelzen mit Kali liefert es Brenzkatechin, etwas Resorcin, Protokatechusäure und viel p-Oxybenzoësäure (HLASIWETZ, BARTH).

Fossile Harze. **1. Asphalt** (Erdharz, Judenpech). *Vorkommen.* Findet sich schwimmend auf dem todten Meere; der Pechsee auf Trinidad besteht ganz aus Asphalt; ähnliche Seen finden sich in Südamerika. Der Asphalt kommt auch in Gebirgsarten eingesprengt vor, so im Kalkstein von Val de Travers bei Neufchatel (Schweiz), in Seyssel (Departement Aisne). Dient zur Darstellung von Lacken und Firnissen, zur Bereitung des Aetzgrundes für Kupferstecher, zur Pflasterung von Strafsen und Fufsböden. Gewinnung und Industrie des Asphaltes: VIDEKY, *D.* 207, 240 u. 328. — Der Asphalt von Coxitambo bei Cuenca in Peru entspricht nahezu der Formel $C_{10}H_{16}$ (BOUSSINGAULT, *A.* 35, 356). — In Pechelbronn (Elsass) findet sich Asphalt in einem bituminösen Sande. Er ist klebrig und entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$ (BOUSSINGAULT). Er löst sich sehr leicht in Aether. Erhitzt man ihn auf 230°, so geht Petrolen $C_{20}H_{32}$ über. Dasselbe siedet bei 280°; spec. Gew. = 0,891 bei 21°; Dampfdichte = 9,4 (gef.). Nach dem Abdestilliren des Petrolens bleibt ein sauerstoffhaltiges Harz, das sich nicht in Alkohol, aber in Aether und Terpentinöl löst (BOUSSINGAULT, *A.* 23, 267). In einem mexikanischen Asphalt fand REGNAULT (*A.* 25, 268) C = 79,2%; H = 9,3%; Aether = 28%. — Der Asphalt von Val de Travers löst sich kaum in Alkohol. Er enthält ein in Aether leicht lösliches Harz und ein in Lösungsmitteln unlösliches Harz. Bei der Destillation des rohen Asphaltes geht ein Oel über, ein Gemenge von Terpenen, das zum größten Theile bei 160—170° siedet (VÖLCKEL, *A.* 87, 139). — Ueber die färbende Substanz im Asphalt: LEBEL, MÜNTZ, *Bl.* 17, 156.

2. Bernstein. Findet sich besonders an der Ostseeküste in Preussen (zwischen Pillau und Gross-Hubnicken). Ist das Umwandlungsprodukt des Harzes einiger vorweltlicher Fichtenarten (Pinus succinifer u. a.) (GÖPPERT, *A.* 21, 71). Der Bernstein wird größtentheils (in Ostpreussen) vom Meere auf den Sand geworfen, nur ein kleiner Theil wird in der Nähe des Strandes gegraben (ROSE, *A.* 28, 339). Der Abfall und die geringeren Sorten dienen zur Darstellung von Firnissen und Bernsteinsäure. Durch trockne Destillation des Bernsteins gewinnt man das Bernsteinöl, in welchem Bernsteinsäure enthalten ist. Der Rückstand bildet das Bernsteincolophon; er liefert mit Leinölfirniss und Terpentinöl den Bernsteinlack. — Der Bernstein enthält Bernsteinsäure, wenig eines flüchtigen Oels und zwei Harze, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (BERZELIUS, *Berz. Jahresb.* 8, 231). Der in Aether und Alkohol unlösliche Antheil des Bernsteins hält C = 79,7%; H = 10,2% (FORCHHAMMER, *A.* 41, 47). Der Bernstein hält C = 78,8%; H = 10,2%; die gleiche Zusammensetzung hat der in Aether lösliche Antheil des Bernsteins (SCHRÖTTER, *Berz. Jahresb.* 24, 593). BAUDRIMONT (*J.* 1864, ...) fand im Bernstein 0,24—0,48% Schwefel. — Bei der trocknen Destillation des Bernsteins gehen Bernsteinsäure, Essigsäure, Wasser und ein Oel über, das aus isomeren Terpenen besteht. Die letzten Antheile des Destillates halten Chrysen und Succisteren C_{11}... Bei raschem Erhitzen von Bernstein erhielten BLEY und DIESEL (*J.* 1847/48, 736) einen wachsartigen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, der bei 85—86° schmolz und etwas über ... siedete. Er löste sich leicht in Alkohol und Aether. Beim Destilliren von Bernstein mit Kali wird etwas Borneocampher gebildet.

Unreifer Bernstein (Krantzit). Findet sich in der Braunkohle von Lattorf bei Bernburg (BERGEMANN, *J.* 1859, 820); auf dem Grunde der Ostsee bei Brüsterort (SPIRGATIS, *J.* 1871, 1188; 1872, 1146). Hält C = 78,43—86,0%; H = 10,11—10,93%.

3. Hartit $(C_{12}H_{5})x$. *Vorkommen.* In den Braunkohlengruben zu Oberhardt bei Gloggnitz (Niederösterreich) (HAIDINGER, *Berz. Jahresb.* 22, 214), zu Rosenthal bei Köflach (Steiermark)

KENNGOTT, *J.* 1856, 889), zu Oberdorf bei Voitsberg (Steyermark) (RUMPF, *J.* ?48). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 74°. Spec. Gew. = 1,046—1,051. Schwer n Alkohol, leicht in Aether.

CCXXVII. Glukoside.

koside sind vorzugsweise im Pflanzenreiche verbreitet. Es sind esterartige Körper, lurch Kochen mit Säuren (oder Alkalien) in eine Zuckerart und einen oder mehrere Körper gespalten werden. Der bei der Spaltung der Glukoside auftretende Zucker ;ens Glukose, doch giebt es auch Verbindungen, bei deren Zerlegung Phloro- }ummi und Mannit u. s. w. frei werden. Aufser durch Säuren gelingt die Spaltung der le zuweilen auch durch Fermente (wässriger Auszug von Mandeln u. s. w.). Je r frei werdenden Zuckerart lassen sich die Glukoside eintheilen (HLASIWETZ, *A.*) in:

}lukoside. Geben bei der Spaltung Glukose. Die Spaltung bewirken verdünnte äuren und Fermente. a. Die Glukose und das zweite Spaltungsprodukt treten zu je Molekül aus: Arbutin, Salicin. — b. Es wird mehr als 1 Mol. Glukose abgespalten: 1, Jalapin, Helleborin. — c. Es wird 1 Mol. Glukose, daneben 2 Mol. anderer Ver- en, abgespalten: Populin.

Phloroglucide. Bei der durch conc. Mineralsäuren oder Alkalien bewirkten g tritt Phloroglucin auf: Phloretin, Maclurin.

Phloroglukoside. Liefern bei der Einwirkung von Säuren Glukose; das itig auftretende Spaltungsprodukt wird dann durch Alkalien weiter zerlegt, unter lung von Phloroglucin: Phloridzin, Robinin.

Gummide. Liefern als Umwandlungsprodukte Glukose: Carminsäure.

Mannide. Die durch Spaltung erhaltene Zuckerart ist ein Abkömmling des : Chinovin.

Stickstoffhaltige Glukoside: Amygdalin, Solanin.

Glukoside werden durch Ausziehen der Pflanzenstoffe u. s. w. mit Wasser oder dargestellt. Mit in Lösung gegangene Nebenstoffe (Gerbsäuren u. s. w.) lassen ch Ausfällen mit Bleizucker entfernen. Das vom Bleiniederschlage befreite Filtrat rch H_2S entbleit und dann eingedampft. Die Glukoside sind fest, meist krys- h, nicht flüchtig. Gegen Reagenzien zeigen sie zuweilen ein sehr verschiedenes :n. In der Mehrzahl der Fälle können sie gleich leicht durch verdünnte Salzsäure hwefelsäure gespalten werden. Das Saponin wird aber selbst bei sechstägigem n mit verd. Schwefelsäure nicht zersetzt, während Salzsäure schon in einigen , eine völlige Spaltung bewirkt. Durch starkes Erhitzen (auf 200° und darüber) viele Glukoside in ihre Componenten zerlegt, wobei aber die Glukose in Glukosan t (SCHIFF, *B.* 14, 302). Beim Erwärmen mit verdünnter Gallenlösung und etwas :hwefelsäure auf 70° geben (alle glukosehaltigen?) Glukoside eine rothe Färbung ER, *Fr.* 12, 346).

lleïn $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$ — s. Alkaloïde.

in. *Vorkommen.* In der Kalmuswurzel (FAUST, *Z.* 1867, 730). — *Darstellung.* usziehen der Wurzel mit Wasser. — Harzartig, weich, von starkem Kalmusgeschmack. löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in und eine harzartige, stickstoffhaltige Substanz zerlegt.

insäure $C_{24}H_{40}O_{12}$ — s. S. 1627.

ulin $C_{15}H_{16}O_9 + 1^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Aesculus Hippocas- (MINOR, *Berz. Jahrsb.* 12, 274), namentlich im März, vor dem Aufbruch der 1 (JONAS, *A.* 15, 266). In der Wurzel des wilden Jasmin (Gelsemium sempervirens SONNENSCHEIN, *B.* 9, 1182). — *Darstellung.* Rosskastanienrinde wird mit Wasser aus- die Lösung mit Bleizucker gefällt, die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch bleit und dann eingedampft. Das ausgeschiedene Aeskulin wird wiederholt aus Alkohol %) und aus Wasser umkrystallisirt (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 87, 186). — Man Rinde mit verdünntem Ammoniak aus, verdunstet die Lösung zur Trockne, giebt zum ıd Thonerde und erschöpft ihn dann mit Alkohol (von 95%). Das aus dem Alkohol allisirte Aeskulin schüttelt man mit Wasser und Aether und wäscht es mit Benzol ORNE, *J.* 1872, 788). — Kleine Prismen. Schmeckt etwas bitter. Verliert bei 0° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 160° unter Zersetzung (ZWENGER,

A. 90, 65). Zerfällt bei 230° in Aeskuletin und Glukosan (SCHIFF, *B.* 14, 303). Löslich in 672 Thln. Wasser bei 10,5°; in 576 Thln. bei 25°; in 24 Thln. siedenden Alkohols (spec. Gew. = 0,798) (TROMMSDORFF, *A.* 14, 200). Kaum löslich in absoluten Aether; löslich in Essigäther und Eisessig. Die wässrige Lösung fluorescirt blau; die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Säuren, wird aber durch Alkalien oder Erden wieder hergestellt. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Aeskulin löst sich in Alkalien leichter als in Wasser. Die wässrige Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Reducirt nach längerem Kochen FEHLING'sche Lösung. Zerfällt beim Digeriren mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Behandeln mit Emulsin (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 88, 356) in Glukose und Aeskuletin: $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4$. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Glukose und Aeskuletinsäure ein (ROCHLEDER, *J.* 1856, 678). Wird von Natriumamalgam in Hydräskulin übergeführt.

Reaktion auf Aeskulin. Beim Schütteln von Aeskulin mit wenig Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, welche auf Zusatz von NH_3 eine tiefblutrothe Färbung annimmt (SONNENSCHEIN).

$2C_{15}H_{16}O_9.Mg(OH)_2$. Gelb, leicht löslich in Wasser (SCHIFF, *B.* 13, 1952).

Trianiläskulin $C_{33}H_{31}N_3O_6 = C_{15}H_{16}O_6(N.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Aus Aeskulin und Anilin (SCHIFF, *B.* 3, 366). $C_{15}H_{16}O_9 + 3C_6H_5.NH_2 = C_{33}H_{31}N_3O_6 + 3H_2O$. Enthält noch vier durch Säureradikale vertretbare Wasserstoffatome. — $(C_{33}H_{31}N_3O_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Pentacetyläskulin $C_{25}H_{26}O_{14} = C_{15}H_{11}(C_2H_3O)_5O_9$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Aeskulin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 161, 73; *B.* 13, 1952). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°.

Pentabenzoyläskulin $C_{50}H_{36}O_{14} = C_{15}H_{11}(C_7H_5O)_5O_9$. *Darstellung.* Aus Aeskulin und Benzoylchlorid (SCHIFF). — Warzen. Wenig löslich in Aether, leicht in heißem Alkohol.

Dibromäskulin $C_{15}H_{14}Br_2O_9$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer kaltgehaltenen Lösung von Aeskulin in Eisessig mit Brom (LIEBERMANN, KNIETSCH, *B.* 13, 1594). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 193—195° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und sehr schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

Pentacetyldibromäskulin $C_{25}H_{24}Br_2O_{14} = C_{15}H_9Br_2(C_2H_3O)_5O_9$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—206° (LIEBERMANN, KNIETSCH).

Aeskuletin $C_9H_6O_4 + H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich in sehr kleiner Menge in der Rosskastanienrinde (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). — *Bildung.* Beim Behandeln von Aeskulin mit verd. Säuren oder mit Emulsin. — *Darstellung.* Man kocht einige Zeit Aeskulin mit conc. Salzsäure, fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in warmem Alkohol und fällt mit Bleiacetat. Das gefällte Aeskuletinblei wäscht man mit Alkohol und kochendem Wasser, vertheilt es in kochendem Wasser und zerlegt es durch H_2S (ZWENGER). — Sehr feine, glänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 270° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in warmem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Die kochend gesättigte wässrige Lösung ist gelblich und fluorescirt sehr schwach blau. Eisenchlorid bewirkt in der wässrigen Lösung eine intensiv grüne Färbung; Bleizucker bildet einen gelben Niederschlag. Bei 100° verliert Aeskuletin das Krystallwasser und wird gelb. Reducirt in der Wärme Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht beim Kochen mit Barytwasser in Aeskuletinsäure $C_9H_{12}O_7$ über; beim Kochen mit sehr conc. Kalilauge entstehen Ameisensäure, Oxalsäure und Aescioxalsäure $C_7H_8O_4$. Mit Natriumamalgam entsteht Aeskorcin $C_9H_8O_4$. Kocht man Aeskuletin mit Alkalidisulfitlösung so geht es in Paraäskuletin über. Versetzt man die gekochte Lösung erst mit etwas verdünnter Schwefelsäure und dann mit Alkohol, so wird erst Na_2SO_4 und dann die Verbindung $C_9H_8O_4.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ gefällt (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). Die Lösung dieser Verbindung färbt sich mit Kalilauge, unter Absorption von Sauerstoff, roth, mit NH_3 zuerst roth, dann azurblau und zuletzt blutroth mit Fluorescenz. Nach LIEBERMANN und KNIETSCH kommt der Verbindung eher die Formel $C_9H_8O_4.NaHSO_3$ zu.

Aeskuletinhydrat $C_9H_6O_4 + \frac{1}{4}H_2O$. Findet sich in der Rosskastanienrinde in größerer Menge als das Aeskuletin (ROCHLEDER, *J.* 1863, 588). Löst sich in Wasser weniger als Aeskuletin und krystallisirt daraus in kleinen Körnern. Sublimirt bei 203° und schmilzt oberhalb 250°. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 200° und bei der Krystallisation aus heißer Salzsäure oder aus absolutem, mit conc. HCl versetztem, Alkohol geht es in Aeskuletin über. — Verbindungen des Aeskuletins mit MgO: SCHIFF, *B.* 13, 1951. — $Pb.C_9H_4O_4$. Citronengelber Niederschlag (SCHWARZ, ROCHLEDER; ZWENGER).

Dianiläskulatin $C_{21}H_{16}N_2O_2 = C_9H_6O_2(N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aeskuletin und Anilin bei 200° (SCHIFF, *B.* 4, 473; 13, 1953). — Amorphes, braunes Pulver. Löslich in Alkohol mit rother Farbe. — $(C_{21}H_{16}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

ʼläskuletin $C_{13}H_{10}O_6 = C_9H_4(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln in mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, KNIETSCH, *B.* 13, NACHBAUER, *A.* 107, 248; SCHIFF, *A.* 161, 79). — Prismen (aus Alkohol). 33—134° (L., K.). Löslich in Alkohol, Aether. Färbt sich nicht mit Eisenrd beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 30—40° leicht verseift.

ıäskuletin $C_9H_4Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromäskulin hwefelsäure (LIEBERMANN, KNIETSCH). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). 33°. Etwas löslich in Wasser. Giebt acetylirt:

ʼldibromäskuletin $C_{13}H_8Br_2O_6 = C_9H_2(C_2H_3O)_2Br_2O_4$. Feine Nadeln (aus chmelzp.: 177°.

näskuletin $C_9H_3Br_3O_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine saure Lösung von Aeskuletin (L., K.; LIEBERMANN, MASTBAUM, *B.* 14, 475). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Giebt acetilirt:

ltribromäkuletin $C_{13}H_7Br_3O_6 = C_9H(C_2H_3O)_2Br_3O_4$. Lange, sehr feine Nadeln). Schmilzt unter Zersetzung bei 180—182°. Unlöslich in Wasser. Entsteht Bromiren von Diacetyläskuletin.

kulin. Beim Behandeln von Aeskulin mit Natriumamalgam entsteht Hydr- ıs amorph und in Wasser äufserst leicht löslich ist. Es wird aus der wässr durch absoluten Alkohol flockig gefällt (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 727). Beim ıit Salzsäure zerfällt es in Glukose und **Hydräskuletin** $C_{18}H_{14}O_8$. Dieses ıe Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, sich aber leicht in warmen t grüner Farbe lösen. Die rothe, ammoniakalische Lösung des Hydräskuıich bald blau und hält dann Aeskorceïn und einen farblosen, krystallisirten ıandelt man Aeskuletin mit Wasser und Natriumamalgam in einer Kohlenıäre, so entsteht Aeskorcin $C_9H_8O_4$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 532). Dieses in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren schwer löslich oder unin Alkalien löst es sich mit grüner Farbe, die an der Luft bald in roth lit NH_3 in Berührung oxydirt es sich zu Askorceïn.

kuletin $C_9H_6O_4$ (oder richtiger $C_9H_8O_4$?). *Bildung.* Beim Behandeln von ıit $NaHSO_3$ (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). — *Darstellung.* Man kocht Aeskur Lösung von $NaHSO_3$ und setzt dann etwas verdünnte Schwefelsäure und hierauf ı. Dadurch wird zunächst Na_2SO_4 und dann die Verbindung $C_9H_8O_4.NaHSO_3$ ge- Zerlegen derselben mit H_2SO_4 erhält man das freie Paraäskuletin. — Undeutliche Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, leichter in Alkohol. Sehr h in Holzgeist, fast gar nicht in Aceton und $CHCl_3$; löslich in Eisessig 161, 84). Hält $2^1/_2 H_2O$, das erst bei 100° entweicht. Wirkt stark reduıalischer Lösung; reducirt aus FEHLING'scher Lösung bei 50—70°, metallisches ıcirt Indigo schon in der Kälte. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angefert beim Erhitzen mit Anilin Aeskuletinanilid. Löst sich in NH_3 mit : die Lösung wird rasch azurblau. Ueber Schwefelsäure wird die Lösung roth, Zusatz von Säuren. Sie hält dann Aeskorceïn $C_9H_7NO_5$ (ROCHLEDER,). — $C_9H_8O_4.NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. Die Lösung derselben färbt lauge, unter Absorption von Sauerstoff, roth. Mit NH_3 entsteht erst eine rothe und ösung (Verhalten des gebildeten blauen Farbstoffes: LIEBERMANN, MASTBAUM, *B.* ach LIEBERMANN und KNIETSCH kommt der Verbindung die Formel $C_9H_8O_4$.

in $C_{10}H_{14}O_6$. *Vorkommen.* In der Agoniarinde (von Plumeria lancifolia, ʼECKOLT, *Z.* 1870, 371). — Nadeln. Schmeckt sehr bitter. Kaum löslich ıd kaltem Wasser, leicht löslich in Alkalien, in CS_2 und in heifsem Alkohol; ıifsem Wasser. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird ein Zucker ab-

lin $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$. *Vorkommen.* In den bittern Mandeln (ROBIRON, *A. ch.* [2] 44, 352). In den Blättern, Blüthen und der Rinde von ıs (RIEGEL, *A.* 48, 361); in den jungen Trieben u. s. w. von Pyrus Malus, paria u. a. Pflanzen (WICKE, *A.* 79, 79; 81, 241); ist auch in den süfsen kleiner Menge enthalten, ferner in Kernen der Aepfel, Birnen, Pfirsiche :NSCHEN, *J.* 1872, 799). Die Kirschenkerne halten 0,82%, die Pflaumenkerne Apfelkerne 0,6% und die Pfirsichkerne 2,35% Amygdalin (LEHMANN, *J.* — *Darstellung.* 1 Thl. bittere Mandeln werden durch wiederholtes Pressen n fetten Oele befreit und dann erst mit 2 Thln. und hierauf noch einmal mit $1^1/_2$ l ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge filtrirt man, nach dem Erkalten, ab und Alkohol ab. Den Retortenrückstand colirt man und läfst ihn 24 Stunden

stehen, worauf man das ausgeschiedene Amygdalin mit kaltem Alkohol anrührt und dann ausgepresst. Das Auspressen, nach dem Anrühren mit neuen Mengen Alkohol, wird wiederholt und das Amygdalin endlich aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die abgepressten Flüssigkeiten enthalten noch etwas Amygdalin, das man übrigens am besten zur Darstellung von Bittermandelölwasser verwendet (BETTE, *A.* 31, 211). — LIEBIG und WÖHLER (*A.* 24, 46) empfehlen den alkoholischen Auszug der bittern Mandeln abzudestilliren und den Rückstand mit Wasser und Hefe zu versetzen. Der in Lösung gegangene Zucker wird dadurch entfernt. Man filtrirt, verdunstet zu Syrup und giebt Alkohol hinzu, wodurch Amygdalin niederfällt, das man nur aus Alkohol umzukrystallisiren braucht. Ausbeute: $2\frac{1}{2}\%$ Amygdalin. — Rhombische Säulen (aus Wasser) (KEFERSTEIN, *J.* 1856, 679). Unlöslich in Aether, löslich in 12 Thln. Wasser von 8—12°, in jedem Verhältniss in siedendem; löslich bei 8—12° in 904 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,819) und in 148 Thln. (spec. Gew. = 0,939); löst sich bei Siedehitze in 11 Thln. Alkohol (0,819) und in 12 Thln. Alkohol (0,939) (WITTSTEIN, *J.* 1864, 591). Linksdrehend. Verliert bei 120° alles Krystallwasser und schmilzt dann bei 200°; die geschmolzene Masse erstarrt amorph, glasig und schmilzt dann wieder bei 125—130° (WÖHLER, *A.* 41, 155). Zerfällt, mit einer kleinen Menge Emulsin (wässriger Auszug von süfsen Mandeln) in Berührung, in Benzaldehyd, Blausäure und Glukose (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 22, 17). $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + CNH + 2C_6H_{12}O_6$. Dieselbe Zerlegung erleidet Amygdalin beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (LUDWIG, *J.* 1855, 699; 1856, 679). Amygdalin ist nicht giftig; Hunde erkrankten vorübergehend erst beim Eingeben von 3—5 g Amygdalin (WÖHLER, FRERICHS, *A.* 65, 337). Wird aber dem Thiere, nach dem Amygdalin, noch Emulsin eingegeben, so tritt der Tod ein. Nach MORIGGIA und OSSI (*J.* 1876, 845) soll Amygdalin, auch bei Abwesenheit von Emulsin, namentlich bei Pflanzenfressern giftig wirken. Ein Gemenge von Braunstein und verd. Schwefelsäure wirkt heftig auf Amygdalin ein und erzeugt CO_2, NH_3, Ameisensäure und Bittermandelöl (LIEBIG, WÖHLER). Mit Kaliumpermanganatlösung entstehen cyansaures und benzoësaures Kalium. Zerfällt beim Kochen mit Kali oder Baryt in NH_3 und Amygdalinsäure; conc. Salzsäure bewirkt Spaltung in Mandelsäure $C_8H_8O_3$, Glukose und NH_4Cl. Beim Erwärmen von Amygdalin mit PCl_5 werden HCl, CyCl und Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$, aber kein Benzoylchlorid gebildet (SCHIFF, *A.* 154, 340). Mit Zink und Salzsäure entsteht aus Amygdalin oder Kirschlorbeerwasser Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$ (FILETI, *B.* 12, 297). Da ein Gemenge von Benzaldehyd und Blausäure nur Methylamin, aber kein Phenyläthylamin liefert, so folgt daraus, dass im Kirschlorbeerwasser (und also auch Bittermandelwasser) sich eine Verbindung von Bittermandelöl mit Blausäure befindet.

Amorphes Amygdalin. *Vorkommen.* In der Rinde von Prunus Padus und in den Kirschlorbeerblättern (WINCKLER, *Berz. Jahresb.* 20, 428). — Gummiähnlich; giebt mit Emulsin Bittermandelöl und mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Bittermandelöl, aber keine Blausäure. Liefert mit Baryt Amygdalinsäure (NEUMANN, *Berz. Jahresb.* 23, 503; SIMON, *A.* 31, 263). Amorphes Amygdalin ist auch in der Faulbaumrinde enthalten (LEHMANN, *J.* 1874, 887). Es wird von Emulsin schwerer zerlegt als krystallisirtes Amygdalin; mit Baryt liefert es nur halb so viel NH_3 als dieses (LEHMANN).

Heptacetylamygdalin $C_{34}H_{41}NO_{18} = C_{20}H_{20}(C_2H_3O)_7NO_{11}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Amygdalin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 154, 338). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure verseift.

Beim Erwärmen von Amygdalin mit Benzoylchlorid auf 70—80° entsteht ein Gemenge von Di- und **Tribenzoylamygdalin** (SCHIFF).

Amygdalinsäure $C_{20}H_{26}O_{12}$ — s. S. 1628.

7. Antiarin $C_{14}H_{20}O_5 + 2H_2O$ (?). *Vorkommen.* Im Milchsaft von Antiaris toxicaria *Lechen.* (Upas Antiar). Dient den Bewohnern des indischen Archipels zum Vergiften der Pfeile. — Das Antiarin ist der wirksame Bestandtheil des Milchsaftes (MULDER, *A.* 28, 304; LUDWIG, DE VRY, *Z.* 1869, 351). Aus dem eingetrockneten Milchsaft wird durch Petroleum ein krystallisirtes Harz und Fett ausgezogen. Das Harz krystallisirt aus Aether und Essigsäure. Es schmilzt bei 100° und hält C = 83,9%; H = 11,9% (L., V.). Das vom Harz befreite Upas giebt an Alkohol Antiarin ab. Es bildet Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen (L., V.). Nach MULDER löst es sich bei 22,5° in 251 Thln. Wasser, 70 Thln. Alkohol, 2792 Thln. Aether, bei 100° in 27,4 Thln. Wasser. Verliert bei 100° alles Krystallwasser. Schmelzp.: 220,6° (M.). Indifferent.

8. Aphrodäscin $C_{52}H_{82}O_{23}$. *Vorkommen.* In den reifen Samen der Rosskastanien an Basen gebunden (ROCHLEDER, *J.* 1862, 491). Wird aus den Samen durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. — Amorphes Pulver, dessen Staub heftiges Niefsen erregt. Leicht

lich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Aescinsäure und Buttersäure. $H_{82}O_{23}$ + $3H_2O$ = $2C_{24}H_{40}O_{12}$ + $C_4H_8O_2$. — $Ba(C_{52}H_{81}O_{23})_2$ und $Ba(C_{52}H_{81}O_{23})_2$ + $5H_2O$. wer löslich.

Apiin $C_{27}H_{32}O_{16}$. *Vorkommen.* In dem vor der Blüthe gesammelten Petersilienkraute (Apium petroselinum) (BRACONNOT, *A.* 48, 349; PLANTA, WALLACE, *A.* 74, 262). — *Darstellung.* Man kocht Petersilienkraut wiederholt mit Wasser aus. Beim Erkalten des filtrirten Auszuges scheidet sich eine grüne Gallerte ab, die man trocknet und mit Alkohol extrahirt. Der heiſs filtrirte alkoholische Auszug wird in Wasser gegossen und der Niederschlag in gleicher Weise noch einige Male in heiſsem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Er wird dann in Alkohol gelöst, die Lösung stark concentrirt und beim Erkalten umgerührt. Man filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, ehe die Ausscheidung von Gallerte erfolgt. Die Krystalle wäscht man mit heiſsem Wasser (LINDENBORN, *B.* 9, 1123). — Nadeln. Schmelzp.: 228° (GERICHTEN, *B.* 9, 1124). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem und noch leichter in Alkohol, unlöslich in Aether. Scheidet sich aus wässriger oder alkoholischer Lösung, bei ruhigem Erkalten, als dicke Gallerte ab. Löslich in Alkalien mit hellgelber Farbe. Stark rechtsdrehend in schwach alkalischer Lösung; $[\alpha]_j = +173°$. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe, mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Wird nicht von Bleizucker, aber von Bleiessig gelb gefällt. Wird von Chromsäuremischung schon bei gewöhnlicher Temperatur zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,04) in Glukose und Apigenin. $C_{27}H_{32}O_{16} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$.

Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$ (GERICHTEN, *B.* 9, 1124). Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt ohne zu schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 292—295°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heiſsem Wasser, unlöslich in Aether. Liefert beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, Protokatechusäure, etwas Ameisensäure, Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure.

0. Arbutin $C_{12}H_{16}O_7 + {}^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In den Blättern der Bärentraube (Arbutus uva ursi) (KAWALIER, *A.* 84, 356) und des Wintergrüns (Pyrola umbellata) (ZWENGER, HIMMELMANN, *A.* 129, 205). — Man kocht die Blätter mit Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleiessig und filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S und dampft ein. — Lange, seideglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether (STRECKER, *A.* 107, 229). Schmeckt bitter. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Schmelzp.: 165—166° (SCHIFF, *A.* 206, 165); 170° (ZWENGER, HIMMELMANN). Giebt mit einer verdünnten Eisenchloridlösung eine blaue Färbung (SCHIFF, *A.* 154, 246). Zerfällt beim Behandeln mit Emulsin oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Hydrochinon. $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_2$. Liefert beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Chinon und Ameisensäure. Chlor, in wässrige Arbutinlösung geleitet, erzeugt Di- und Trichlorchinon (STRECKER, *A.* 118, 295).

Acetylarbutin $C_{22}H_{26}O_{12} = C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_5O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Arbutin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heiſsem Alkohol.

Benzoylarbutin $C_{47}H_{36}O_{12} = C_{12}H_{11}(C_7H_5O)_5O_7$. *Darstellung.* Aus Arbutin und Benzoylchlorid (SCHIFF). — Krystallpulver, wenig löslich in kochendem Alkohol.

Dinitroarbutin $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Arbutin in durch Eis gekühlte conc. Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Alkohol (STRECKER, *A.* 118, 292; HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 343). — Goldgelbe, dünne Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Abscheidung von Dinitrohydrochinon.

Acetyldinitroarbutin $C_{22}H_{24}N_2O_{16} = C_{12}H_9(NO_2)_2(C_2H_3O)_5O_7$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Acetarbutin in conc. Salpetersäure oder besser durch Kochen von Dinitroarbutin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge schon in der Kälte zerlegt.

Diarbutin $C_{25}H_{32}O_{14}$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Ag_2CO_3 oder Ag_2O in eine 50—60° warme Lösung von Arbutin (SCHIFF, *A.* 154, 244). — Gelber Syrup, der nach längerem Stehen theilweise undeutlich krystallisirt. Aeuſserst löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in krystallinischen Flocken fällbar. Schmeckt nicht bitter. Wird durch Zn und H_2SO_4 wieder in Arbutin umgewandelt.

Methylarbutin $C_{13}H_{18}O_7$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Arbutin, in den Blättern der Bärentraube (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 334; SCHIFF, *A.* 206, 159). - Wurde bisher nicht frei von Arbutin erhalten. Schmelzp.: 142—143°. Zeigt die

gleiche Löslichkeit wie Arbutin. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Hydrochinonmethyläther. $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH)OCH_3$.

Durch Stehenlassen einer Lösung von Hydrochinonmethylätherkali in absolutem Alkohol mit Acetochlorhydrose erhielt MICHAEL (*B.* 14, 2098) ein **Methylarbutin** $C_{13}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, das aus Wasser in seideglänzenden, bitterschmeckenden Nadelbüscheln krystallisirte und bei 168—169° schmolz. Es löste sich leicht in Wasser und Alkohol und nur wenig in Aether. Es reducirte nicht FEHLING'sche Lösung und wurde durch Eisenchlorid nicht gebläut. Verdünnte Mineralsäuren spalteten es beim Erwärmen leicht in Glukose und Hydrochinonmethyläther.

11. Argyräscin $C_{27}H_{42}O_{12}$ (bei 30°). *Vorkommen.* In kleiner Menge, zumeist an Basen gebunden, in den Cotyledonen der reifen Samen von Aesculus Hippocastanum (ROCHLEDER, *J.* 1862, 489; 1867, 571). — Mikroskopische, sechsseitige Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure und noch leichter in Alkalien. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether schleimig, amorph gefällt. Wird von verd. Salzsäure in Argyräscetin und Zucker zerlegt. $C_{27}H_{42}O_{12} = C_{21}H_{30}H_6 + C_6H_{12}O_6$. Beim Erhitzen mit Kalilauge entstehen Aescinsäure und Propionsäure. $C_{27}H_{42}O_{12} + 2H_2O = C_{24}H_{40}O_{12} + C_3H_6O_2$.

Argyräscetin $C_{21}H_{30}O_6$. Amorph, kreideähnlich. Löslich in Säuren, unlöslich in Wasser.

12. Atractylin, Atractylsäure — s. S. 1631.

13. Bryonin $C_{48}H_{80}O_{19}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Bryonia alba (WALZ, *J.* 1858, 521). Kann der Wurzel durch Alkohol entzogen werden. — Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Zucker, Bryoretin $C_{21}H_{35}O_7$ (?) und Hydrobryotin $C_{21}H_{37}O_8$ (?). $C_{48}H_{80}O_{19} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{35}O_7 + C_{21}H_{37}O_8$. **Bryoretin** ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Aether; **Hydrobryotin** löst sich in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether.

14. Caincin (Caïncasäure) $C_{40}H_{64}O_{18}$. *Vorkommen.* In der Wurzelrinde von Chiococca racemosa (HLASIWETZ, ROCHLEDER, *J.* 1850, 387). — *Darstellung.* Die Wurzelrinde wird mit Alkohol ausgekocht, die Lösung mit Bleizucker gefällt und das Filtrat davon mit Bleiessig gefällt. Der erste Niederschlag hält Gerbsäure und etwas Caïncin, die grössere Menge von Letzterem findet sich aber im zweiten Niederschlage. — Kleine, glänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Löslich in 600 Thln. Wasser, ebenso schwer löslich in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol (PELLETIER, CAVENTOU, FRANÇOIS, *Berz. Jahresb.* 11, 223). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure in **Caïncetin** und einen Zucker, der verschieden von Glukose ist (ROCHLEDER, *J.* 1862, 488). $C_{40}H_{64}O_{18} + 3H_2O = C_{22}H_{34}O_3 + 3C_6H_{12}O_6$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 538). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht ein **Körper** $C_{36}H_{58}O_{15}$. — Der durch Bleizucker in Caïncinlösung hervorgebrachte Niederschlag scheint $Pb_2.C_{40}H_{60}O_{18}$, jener durch Bleiessig $4PbO.C_{40}H_{64}O_{18}$ zu sein (H., R.).

Caïncetin $C_{22}H_{34}O_3$. Undeutliche Krystalle (aus Wasser). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, als durchsichtige Gallerte ausgeschieden. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Buttersäure und Caïncigenin. $C_{22}H_{34}O_3 + 3H_2O = 2C_4H_8O_2 + C_{14}H_{24}O_2$. Das **Caïncigenin** ist dem Aescigenin homolog und gleicht diesem vollkommen.

Verbindung $C_{36}H_{58}O_{15}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Caïncin in wässrigem Alkohol mit Natriumamalgam (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 538). $C_{40}H_{64}O_{18} + H_2 = C_{36}H_{58}O_{15} + C_4H_8O_2$ (Buttersäure) $+ H_2O$. — Krystallinisch; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure unter Abscheidung eines **Körpers** $C_{18}H_{28}O_2$, der sich in Aether viel leichter löst als in Alkohol. $C_{36}H_{58}O_{15} + 3H_2O = C_{18}H_{28}O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Zucker) $+ 2C_6H_{12}O_5$.

15. Camellin $C_{53}H_{84}O_{19}$. *Vorkommen.* Im Samen von Camellia japonica (KATZUJAMA, *J.* 1878, 977). — Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Zucker.

16. Carminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$ — s. S. 1623.

17. Chinovin $C_{30}H_{48}O_8$. *Vorkommen.* In der falschen Chinarinde (von China nova s. surinamensis) (PELLETIER, CAVENTOU), auch in den echten Chinarinden (WINCKLER, *A.* 17, 161; 40, 323). In allen Theilen der auf Java kultivirten China Calisaya, am meisten in den holzigen Theilen der Wurzeln (2,6%), im Holze des Stammes (1,8%) und in der Wurzelrinde (1,1%) (DE VRIJ, *J.* 1859, 578). In der Tormentillwurzel, insofern aus derselben Chinovasäure und Zucker erhalten werden können (REMBOLD, *A.* 145, 9). — *Darstellung.* Man kocht die Rinde von China nova mit Kalkmilch aus und fällt die Lösung mit HCl. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Kalkmilch und Fällen mit HCl und dann durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt (SCHNEDERMANN, *A.* 45,

78; HLASIWETZ, *A.* 79, 145). — Amorphe, gummiähnliche Masse. Geht bei 160—180° a $C_{30}H_{46}O_7$ über. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas in heißem, sehr leicht in lkohol, weniger in Aether; löslich in $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. erfällt beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung oder durch Behandeln mit atriumamalgam (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 537) in Chinovasäure und einen Zucker $C_6H_{12}O_5$ Mannitan?). $C_{30}H_{48}O_8 + H_2O = C_{24}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_5$ (GILM, HLASIWETZ, *A.* 111, 183). erbindet sich mit Basen. — $PbO.C_{30}H_{48}O_8$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen hinovinlösung mit alkoholischem Bleiacetat (SCHNEDERMANN). — $4C_{30}H_{48}O_8.3CuO$. Hellblauer iederschlag (SCH.).

8. **Chiratin** $C_{26}H_{48}O_{15}$. *Vorkommen.* In den Stengeln von Ophelia chirata (HÖHN, *J.* 869, 771). — *Darstellung.* Man kocht den Stengel mit Alkohol (von 60%) aus, destillirt en Alkohol ab und verdampft die Lösung mit $PbCO_3$ zur Trockne. Den Rückstand kocht man it Alkohol aus, verdunstet den Alkohol und behandelt den Rückstand mit Wasser. Dadurch eht Opheliasäure in Lösung, während Chiratin zurückbleibt, das man in verdünntem Alkohol st. — Dunkelgelbe, harzige Tropfen, die beim Stehen krümelig-krystallinisch werden. chwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$. chmeckt intensiv bitter. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Opheliaäure und Chiratogenin $C_{13}H_{24}O_3$. Dies ist eine gelbbraune, amorphe, bittere Substanz, st unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist; neutral, nicht fällbar durch Gerbäure und FEHLING'sche Lösung nicht reducirend.

9. **Chitin** $C_{15}H_{26}N_2O_{10} = C_{30}H_{50}N_4O_{19} + nH_2O$. *Vorkommen.* Bildet die Hautbedeckung Panzer, Flügeldecken) der Insekten und Gliederthiere (ODIER, *Berz. Jahresb.* 4, 247; CHMIDT, *A.* 54, 299; SCHLOSSBERGER, *A.* 98, 105, 115). — *Darstellung.* Man behandelt ummerscheeren und -panzer nach einander mit verdünnter Säure, Kalilauge, Alkohol und ether (SCHMIDT). — Farblose, amorphe Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, lkalien und verdünnten Säuren; löslich in concentrirten Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4). erfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Glykosamin und Essigsäure (LEDDERHOSE, . 2, 214). $2C_{15}H_{26}N_2O_{10} + 6H_2O = 4C_6H_{13}NO_5 + 3C_2H_4O_2$. Daneben entsteht viel uttersäure und wenig Ameisensäure (SUNDWIK, *H.* 5, 387). Beim Lösen in Vitriolöl tstehen Essigsäure, NH_3 und ein Kohlenhydrat (Glukose?) (LEDDERHOSE; vrgl. BERTHELOT, *J.* 1858, 482). Bei der trocknen Destillation von Chitin treten NH_3 und ssigsäure auf. Chitin bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert; beim Schmelzen it Kali entstehen aber NH_3, Essigsäure, Buttersäure und Oxalsäure. Liefert mit Salterschwefelsäure einen in Wasser unlöslichen Salpetersäureester $C_{30}H_{46}(NO_2)_4O_{19}$ (?), der im Erhitzen explodirt (SUNDWIK).

Glykosamin $C_6H_{13}NO_5$. *Darstellung.* Man kocht die mit verd. Salzsäure behandelten ammerscheeren u. s. w. mit conc. Salzsäure, bis sich Krystalle von salzsaurem Glykosamin lden, kühlt rasch ab, bringt die Krystalle auf die Filterpumpe und krystallisirt sie aus Wasser n (LEDDERHOSE, *H.* 4, 141). — Das freie Glykosamin wird durch Zerlegen des Sultes mit Baryt erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Leicht löslich in asser, schwer in Alkohol, die wässrige Lösung reagiert neutral. Gährt nicht mit efe. Reducirt Silber-, Kupfer- und Wismuthlösungen ganz wie Glukose, und zwar ducirt 1 Mol. Glykosamin genau soviel Cu wie 1 Mol. Glukose. Liefert beim Behandeln it salpetriger Säure einen Körper $C_6H_{12}O_6$ (?), der kaum süfs schmeckt, Kupferoxyd ducirt, aber nicht mit Hefe gährt. Derselbe wird aus der alkoholischen Lösung durch alkolisches Kali gefällt. Beim Kochen von Glykosamin mit Kalilauge entstehen NH_3, was Milchsäure und Brenzkatechin. — Verbindet sich mit Basen: aus der conc. wässgen Lösung wird durch alkoholisches Kali ein Kalisalz gefällt. — $C_6H_{13}NO_5.HCl$. Monoine Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol; die wässrige Lösung ist ark rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +70°$. Sie wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker fällt.

0. Glukosid in den blauen Blüthen von **Cichorium intybus** $C_{32}H_{34}O_{19} + 4\frac{1}{2}H_2O$ NIETZKI, *J.* 1876, 801). *Darstellung.* Die getrockneten Blüthen werden mit Alkohol (von)%) heifs extrahirt, der Alkohol abdestillirt, die Flüssigkeit mit Bleizucker und etwas Essigure gefällt und das durch H_2S entbleite Filtrat zum Syrup verdampft. Die ausgeschiedenen rystalle werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Nadeln. Schmilzt bei 215—220° nter Bräunung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, unslich in Aether; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit goldgelber Farbe. Schmeckt itter. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Wird von Eisenchlorid nicht verändert; ducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLING'sche Lösung in der litze. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glukose und einen Körper $_{20}H_{14}O_9.C_{32}H_{34}O_{19} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{14}O_9$.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_9$. *Vorkommen.* Findet sich in den Cichorienblüthen, neben

dem Glukosid $C_{32}H_{34}O_{19}$. — Nadeln; fast unlöslich in kochendem Wasser, schwer l in Aether, leichter in heifsem Alkohol und in Essigsäure. Schmelzp.: 250—255' limirt in Blättern. Wird von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Chromsäuremi wirkt nicht ein.

21. Colocynthin $C_{56}H_{84}O_{23}$ (?). *Vorkommen.* In den Coloquinten (die getrod von der Schale befreiten Früchte von Citrullus Colocynthis *Arnott* — Syrien, A Aegypten). Wird daraus durch Ausziehen mit Alkohol erhalten (WALZ, *J.* 185 — Mikroskopische, schiefrhombische Prismen. Fast unlöslich in kaltem, ab Alkohol, löslich in heifsem. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit verd. Schwef in Zucker und in Aether lösliches, in Wasser unlösliches

Colocyntheïn $C_{44}H_{64}O_{13} = C_{56}H_{84}O_{23} + 2H_2O - 2C_6H_{12}O_6$. — Nach späten suchen von WALZ (*J.* 1861, 757) ist das Colocynthin ein krystallisirbares, vö schmackloses Harz.

22. Coniferin $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O = CHO(CH.OH)_4.CH_2.O.C_6H_3(OCH_3).C_3H_4.OH$ + *Vorkommen.* Im Cambialsafte der Coniferen (HARTIG, KUBEL, *Z.* 1866, 3 *Darstellung.* Zur Zeit der Holzbildung (im Frühjahr und zu Anfang des Sommers frisch gefällte Stämme von Abies excelsa, Ab. pectinata, Pinus Strobus, P. Cembr europaea u. a. in Stücke zersägt und die einzelnen Theile von der Rinde befreit. D schaben gewinnt man den Cambialsaft, den man aufkocht, filtrirt und auf $^1/_5$ eindam ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Auch kann man durch Bleizucker und NH_3 die Beimengungen aus dem Cambialsafte fortschaffen (TIEMAN MANN, *B.* 7, 609). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 185°. 100 Thle. kaltes lösen 0,51 Thle. wasserfreies Coniferin; reichlich löslich in heifsem Wasser, starkem Alkohol, unlöslich in Aether (KUBEL). Die wässrige Lösung schmeckt bitter, ist linksdrehend, wird von Eisenchlorid nicht verändert und giebt mit Bl und Bleiessig keine Niederschläge. Nimmt mit Phenol und Vitriolöl befeuch bald — fast augenblicklich im Sonnenlicht — eine blaue Farbe an (Nachweis de mit Fichtenholz). Wird von Vitriolöl dunkelviolett gefärbt und löst sich d rother Farbe auf. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Ab von Glukose und eines Harzes. Wird durch Emulsin langsam (in 6—8 Tagen) in und Coniferylalkohol $CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_4.OH$ zerlegt. Liefert beim Behand Chromsäuremischung Vanillin. $KMnO_4$ bildet Zuckervanillinsäure $C_{14}H_{18}O_9$.

Tetracetconiferin $C_{24}H_{30}O_{12} = C_{16}H_{18}(C_2H_3O)_4O_8$. *Darstellung.* Durch Ko entwässertem Coniferin mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1140). — K nisch. Erweicht bei 90° und schmilzt bei 125—126°. Unlöslich in Wasser, leich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Aether.

23. Convallamarin $C_{23}H_{44}O_{12}$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Convall den Maiblumen (Convallaria majalis) (WALZ, *J.* 1858, 518). — *Darstellung.* trocknete, während der Blüthe oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelt wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,84) erschöpft und der alkoholische Auszug mit Ble fällt. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft, wobei sich zunächst C ausscheidet. Die Mutterlauge davon wird mit Wasser verdünnt und durch Gerbsäure marin gefällt. — Pulver; leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Schmeckt stark bitter. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Zu

Convallamaretin $C_{20}H_{36}O_8$, das krystallinische Flimmern bildet, beim Koc harzartig wird.

Convallarin $C_{34}H_{62}O_{11}$. *Vorkommen* u. *Darstellung* siehe Convallar Rektanguläre Säulen. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, un Aether. Zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und i lösliches Convallaretin.

24. Convolvulin (Rhodeoretin) $C_{34}H_{50}O_{16}$. *Vorkommen.* In der „knolligen" wurzel (von Convolvulus Purga) (MAYER, *A.* 83, 121; 95, 161; KAYSER, *A.* 51, 81) *stellung.* Jalapenwurzel wird so lange mit kochendem Wasser behandelt, bis das Wasser f läuft. Dann trocknet man sie und kocht sie dreimal mit je 2 Thln. Alkohol (von 90 %) aus holischen Auszüge versetzt man mit Wasser bis zur Trübung, entfärbt dann kochend kohle, destillirt den Alkohol ab und reinigt das ausgeschiedene Harz durch Waschen n und dann durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether. — dem arabischen Gummi ähnliche Masse. Erweicht bei 141° und schmilzt bei 15 wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether, in allen Verhältnissen löslich in Löslich in Alkalien und leicht in Essigsäure; geht beim Kochen mit Alkal Erden in Convolvulinsäure über. Die alkoholische Lösung des Convolvulin schwach sauer. Wird von conc. Salpetersäure heftig oxydirt zu Oxalsäure un säure $C_{10}H_{18}O_4$. Wirkt purgirend.

nvolvulinsäure $C_{31}H_{52}O_{17}$ (?). *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Convolvulin mit Barytwasser und entfernt den gelösten Baryt durch H_2SO_4 (MAYER). — Gleicht dem ›ulin. Schmelzp.: 100—120°. Zersetzt sich oberhalb 120°. Reagirt stark sauer. ch in Aether, in jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol. Wird nur Bleiessig gefällt. Verhält sich gegen HNO_3 wie Convolvulin. Zerfällt beim mit verd. Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Emulsin in Zucker und Con- ıol.

lze: MAYER. — $K.C_{31}H_{51}O_{17} + \frac{1}{2}H_2O$. Amorph. Schmelzp.: 100—110°. Leicht n Wasser, schwer in Alkohol. — $K.C_{31}H_{51}O_{17}.C_{31}H_{52}O_{17}$ (?) (KAYSER). — $Ca(C_{31}H_{51}O_{17})_2$ (?). rtig, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{31}H_{51}O_{17})_2$. Amorph, leicht löslich er und Alkohol. Schmelzp.: 100—110°. — $Ba.C_{31}H_{50}O_{17}$ (?). Gleicht dem einbasischen ird nicht durch CO_2 zerlegt. — $Pb_3(C_{31}H_{49}O_{17})_2$. Flockiger Niederschlag (KAYSER).

nvolvulinol $C_{26}H_{50}O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Convolvulin mit ver- ı Säuren oder mit Emulsin (KAYSER; MAYER). $2C_{31}H_{50}O_{16} + 10H_2O = 2C_{13}H_{24}O_3$ $I_{12}O_6$. — *Darstellung.* Man versetzt eine conc. wässrige Lösung von Convolvulinsäure n halben Volumen rauchender Salzsäure und krystallisirt die nach 6—8 Tagen aus- enen Krystalle aus Alkohol oder Aether um (MAYER). — Undeutliche Krystalle. zp.: 38,5—39°. Geht beim Lösen in Alkalien in Convolvulinolsäure über.

nvolvulinolsäure $C_{13}H_{24}O_3$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 42—42,5°. Sehr löslich in reinem Wasser, leichter in säurehaltigem, sehr leicht in Alkohol, · in Aether. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Ipomsäure (MAYER). — $_{23}O_3)_2 + H_2O$ (bei 100°). Sehr feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel in kochendem und in Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2$. Voluminöser Niederschlag; etwas löslich in st. — $Cu.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Blaugrüner, amorpher Niederschlag, kaum löslich ıgeist.

:iamyrtin $C_{30}H_{36}O_{10}$. *Vorkommen.* Im Gerberstrauch (Coriaria myrtifolia) (RIBAN, ', 663). — *Darstellung.* Die jungen 40—60 cm langen Triebe werden auspepresst, der : Bleiessig ausgefällt, das Filtrat vom Niederschlage durch H_2S entbleit und im Wasser- m Syrup verdunstet. Durch Aether wird aus dem Rückstande das Coriamyrtin ausge- nd aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 0,22%. — Schiefe, rhomboïdale Prismen. kt bitter. Sehr giftig. Schmelzp. 220°. Bei 22° lösen 100 Thle. Wasser 1,44 Thl., 0 Thle. Alkohol 2,0 Thle. Leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Ist)holischer Lösung rechtsdrehend. Zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnter ıre in Harze und Zucker (?). Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt bei 100° leicht l liefert einen schwarzen Körper, der sich in absolutem Alkohol löst. Fügt man Tropfen concentrirter Natronlauge zu dieser Lösung, so entsteht eine fuchsinrothe g (empfindliche Reaktion). Beim Erhitzen von Coriamyrtin mit überschüssigem oder Barythydrat auf 100° und Entfernen der gelösten Erden mit CO_2 erhält man Salze (z. B. $Ba.C_{30}H_{46}O_{16}$), die sich sehr leicht in Wasser, aber wenig in kaltem l lösen. Die aus den Salzen abgeschiedene Säure ist amorph, in Wasser löslich.

›xacetylcoriamyrtin $C_{42}H_{48}O_{16} + 3H_2O = C_{30}H_{30}(C_2H_3O)_6O_{10} + 3H_2O$. *Dar- g.* Durch Erhitzen von Coriamyrtin mit Essigsäureanhydrid auf 140°. — Durchsichtige, Masse. Schmilzt unter 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

bromcoriamyrtin $C_{30}H_{34}Br_2O_{10}$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen ·rtinlösung mit Brom. — Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, icht in siedendem Alkohol. Schmeckt sehr bitter.

)cin $C_{58}H_{86}O_{31}$. *Vorkommen.* In den chinesischen Gelbschoten (Wongski, die : von Gardenia grandiflora) (MAYER, *J.* 1858, 475; vrgl. ORTH, *J.* 1854, 663). — *llung.* Die Gelbschoten werden mit Alkohol ausgekocht, vom Decokte der Alkohol ab- t und die mit viel Wasser verdünnte rückständige Flüssigkeit einige Tage mit Thonerde- stehen gelassen. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag S und zieht das Schwefelblei mit kochendem Alkohol aus. — Rothes Pulver, leicht in Wasser und Alkohol. Giebt mit Bleisalzen einen orangefarbenen Niederschlag. ›ncentrirte wässrige Lösung wird auf Zusatz von Vitriolöl erst indigblau, dann Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ (der lb soviel CuO reducirt als Glukose) und Crocetin. $C_{58}H_{86}O_{31} + 4H_2O = C_{34}H_{46}O_{11}$ $I_{12}O_6$.

ocetin $C_{34}H_{46}O_{11}$. Dunkelrothes, amorphes Pulver. Wenig löslich in Wasser, n Alkohol und auch etwas in Aether. Giebt mit Bleisalzen einen citronengelben ›chlag. Verhält sich gegen Schwefelsäure wie Crocin. ROCHLEDER (*J.* 1858, 475) s Crocin für identisch mit Polychroït, dem Farbstoff des Safrans.

'clamin $C_{20}H_{34}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Cyclamen europaeum (DE *J.* 1857, 518), von Primula veris und wahrscheinlich überhaupt in den Primulaceen

(MUTSCHLER, *A.* 185, 214). — *Darstellung.* Die zerschnittenen Cyclamenknollen w mit Alkohol von 65—70% ausgekocht und die Auszüge verdunstet. — Pulver aus mi kopischen Krystallen bestehend. Schmelzp.: 236° (M.). Der Staub erregt he Niefsen. Löslich in 71 Thln. Alkohol (von 96%) (M.); unlöslich in Aether, C Benzol, CS_2 und Ligroïn, löslich in Wasser. Die wässrige Lösung ist opali und schäumt beim Schütteln wie Seifenwasser. Löslich in Vitriolöl mit dunkel Farbe. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (sehr schwer durch verd Schwefelsäure) in Cyclamiretin und amorphen, rechtsdrehenden, gährungsfähigen Z $3C_{20}H_{34}O_{10} = 2C_{15}H_{22}O_2 + 4C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_2$ (?) (M.). Auch Emulsin wirl Cyclamin ein.

Cyclamiretin $C_{15}H_{22}O_2$. Weifs, amorph. Schmelzp.: 198° (M.). Unlösl Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Vitriolöl violettroth. Lief HNO_3 schliefslich Oxalsäure. Wird von schmelzendem Kali sehr schwer angegriff bei entstehen Ameisensäure, Buttersäure und ein krystallisirter Körper.

Nach LUCA (*Bl.* 32, 417) ist das reine, mannitfreie Cyclamin amorph; m längere Zeit in Berührung, spaltet es Glukose und Mannit ab. Vielleicht ist C identisch mit Saponin.

28. Daphnin $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Daphn (VAUQUELIN) und von D. Mezereum (Seidelbast) (GMELIN, BAER). — *Darstellu* officinelle (alkoholische) Extrakt der Seidelbastrinde wird mit Wasser ausgekocht, di durch Bleizucker gefällt und das Filtrat davon mit Bleiessig gekocht. Der jetzt Niederschlag wird in Wasser vertheilt, durch H_2S zerlegt und die Lösung verdunstet (Z *A.* 115, 1; ROCHLEDER, *J.* 1863, 592; STÜNKEL, *B.* 12, 110). — Rektanguläre Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, etwas leichter in kaltem Al sehr leicht in kochendem; unlöslich in Aether. Leicht löslich in ätzenden un sauren Alkalien mit goldgelber Farbe; die Lösungen zersetzen sich rasch beim Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt eine ammoniakalisch lösung beim Kochen, aber nur sehr langsam die FEHLING'sche Lösung. Ei färbt die concentrirte wässerige Lösung bläulich; beim Kochen scheidet sich ei gelber Niederschlag ab. Bleiessig bewirkt, in der Kälte, eine gelbe Färbung, beim Kochen fällt ein gelblicher Niederschlag aus. — Daphnin ist isomer mit und zerfällt wie dieses, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Behan Emulsin, in Daphnetin und Zucker. $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_9H_6O_4 + C_6H_{12}O_6$.

Daphnetin $C_9H_6O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt eine alkoholische Lösung des Mezereum-Extraktes mit nicht zu viel HCl, verdampft auf dem Wasserbade, kocht stand mit Wasser aus, entfernt aus der wässrigen Lösung durch wenig Bleizucker u. dgl. und fällt durch mehr Bleiacetat das Daphnetin aus. Den Niederschlag z mit H_2S (ZWENGER; STÜNKEL). — Gelbliche Prismen. Schmilzt nicht unze 253—256°. Löslich in kochendem Wasser und noch leichter in heifsem, v Alkohol; äufserst wenig in Aether, fast unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rothgelber Farbe; die Lösungen zers beim Stehen. Sublimirbar. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid e Färbung, welche auf Zusatz von Soda roth wird. Reducirt rasch Silbernitrat lische Kupferlösung. Zersetzt sich beim Erwärmen mit HCl. Giebt mit K Barythydrat und Bleizucker gelbe Niederschläge. — $Pb.C_9H_4O_4$ (bei 100°) (ZWE

Acetyldaphnetin $C_{11}H_8O_5 = C_9H_5(C_2H_3O)O_4$. Gelbliche Prismen ode Schmelzp.: 129—130°. Aeufsert leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol, in Alkohol (STÜNKEL).

Benzoyldaphnetin $C_{16}H_{10}O_5 = C_9H_5(C_7H_5O)O_4$. Feine, warzenförmig Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Aether, schwer siedendem Alkohol, leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol (STÜNKEL).

Acetyltetrabromdaphnetin $C_{11}H_4Br_4O_5 = C_9HBr_4(C_2H_3O)O_4$. *Darstel* Acetyldaphnetin und Brom bei 100° (STÜNKEL). — Krystalle. Schmilzt bei etwa Zersetzung. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w.; sehr wenig löslich in absolutem Alkohol.

29. Datiscin $C_{21}H_{22}O_{12}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Datisca cannabi in Lahore zum Gelbfärben der Seide benutzt wird (STENHOUSE, *A.* 98, 167 *stellung.* Die Wurzeln werden mit Holzgeist ausgezogen, von dem Auszuge 1 Thl geistes abdestillirt und zum Rückstande heifses Wasser gegossen und heifs filtrirt. Erkalten auskrystallisirte Datiscin löst man in Alkohol und versetzt die Lösung Wasser, wodurch zunächst beigemengtes Harz gefällt wird. — Glänzende Blätt Wasser). Schmelzp.: 180°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in

löslich in kaltem Alkohol, äufsert leicht in heifsem, wenig löslich in Aether. Löst in Alkalien und Erden mit tiefgelber Farbe. Schmeckt sehr bitter. Giebt mit ılzen einen hellgelben, mit Eisenchlorid einen dunkel bräunlichgrünen Niederschlag. t beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. Bei der Einwirkung von concentrirter ersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit ver-en Säuren in Glukose und Datiscetin. $C_{21}H_{22}O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_6$.

atiscetin $C_{15}H_{10}O_6$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien, leicht in Alkohol und äufserst leicht in Aether. Lässt sich zum Theil unzersetzt sub-n. Giebt mit verdünnter Salpetersäure Nitrosalicylsäure und beim Schmelzen mit Salicylsäure.

igitaleïn $C_{22}H_{38}O_9$. *Vorkommen.* In den Blättern von Digitalis purpurea und ea (WALZ, *J.* 1851, 567; 1858, 528; DELFFS, *J.* 1858, 528; vrgl. NATIVELLE, *J.* 763). — *Darstellung.* Die Blätter werden mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit ure gefällt und das Filtrat vom erhaltenen Niederschlage mit PbO behandelt. Man filtrirt ıls, entbleit die Lösung durch H_2S und verdunstet. Aus dem so erhaltenen rohen Digitalin t Aether **Digitalakrin** $C_{11}H_{22}O_2$, das aus Alkohol in Blättchen krystallisirt (WALZ). Aether Unlösliche wäscht man mit kaltem Alkohol (von 70%) und löst es in kochendem l (von 80—85%) (DELFFS). — Mikroskopische, rundliche Körner. Leicht löslich sser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; löst sich in Vitriolöl mit tziggrüner Farbe (GOERZ, *J.* 1873, 816). Zerfällt beim Kochen mit verdünnten in Zucker und Digitaliretin $C_{16}H_{26}O_3.C_{22}H_{38}O_9 = C_{16}H_{26}O_3 + C_6H_{12}O_6$. Wirkt isch.

igitalin. *Vorkommen.* In den Blättern von Digitalis purpurea (NATIVELLE, 9, 770). — *Darstellung.* Man erschöpft die Blätter durch Alkohol, fällt die Lösung Wasser und behandelt den Niederschlag mit $CHCl_3$, welcher Digitin löst. Das Unge-Digitalin wird mit Aether gewaschen (NATIVELLE, *Bl.* 23, 88). — Kleine, glänzende n. Viel wirksamer (narkotischer) als das amorphe Digitaleïn. Kaum löslich in r, absolutem Aether und Benzol, in jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$, in 12 Thln. und in 6 Thln. kochendem, gewöhnlichem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit Farbe. Nach FLÜCKIGER (*J.* 1873, 814) verliert Digitalin über Schwefelsäure Wasser. — GOERZ (*J.* 1873, 815) erhielt aus 3 Kilo Digitalisblättern 4,3 g Digitin, Digitaleïn und 0,015 g krystallisirtes Digitalin, das sich aber als ganz wirkungslos . Das Digitin $(C_4H_8O_2)x$ krystallisirt in Nadeln, löst sich nicht in Wasser, , und Benzol, löst sich leicht in Aether und Alkalien. Es ist ein Glukosid.

CHMIEDEBERG (*J.* 1875, 840) isolirte aus käuflichem Digitalin (aus Dig. purpurea stellt): Digitonin $C_{31}H_{52}O_{17}$, Digitalin $C_5H_8O_2$, Digitaleïn und Digitoxin O_7.

ach KOSSMANN (*J.* 1875, 776) enthalten die Digitalisblätter anfänglich nur lösliches alin $C_{27}H_{45}O_{15}$, das schon zum Theil in der Pflanze, vollständig durch verdünnte n, in unlösliches Digitalin $C_{21}H_{33}O_9$ und Zucker zerfällt. $C_{27}H_{45}O_{15} = C_{21}H_{33}O_9$ $H_{12}O_6$. Das unlösliche Digitalin spaltet sich beim Kochen mit verd. Säuren in liretin und Glukose. $C_{21}H_{33}O_9 + 2H_2O = C_{15}H_{25}O_5 + C_6H_{12}O_6$. Digitaliretin geht über in das Anhydrid $C_{15}H_{21}O_3$.

ulcamarin $C_{22}H_{34}O_{10}$. *Vorkommen.* In den Stengeln von Solanum Dulcamara LER, *J.* 1875, 828). — Amorph. Löslich in Alkohol und Essigäther. Giebt mit sig einen Niederschlag $Pb.C_{22}H_{32}O_{10} + 3H_2O$ (und $+ 5H_2O$). Wird durch ver-e Säuren in ein Harz Dulcamaretin und Zucker gespalten. $C_{22}H_{34}O_{10} + 2H_2O$ $H_{26}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

ricolin $C_{34}H_{56}O_{21}$ (?). *Vorkommen.* Neben Arbutin, in den Blättern von Arc-hylos uva ursi (KAWALIER, *J.* 1852, 685). In den Blättern und Zweigen von Ledum re (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1853, 573). — Braungelbes, klebendes Harz. Schmeckt iv bitter. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in flüssiges, flüchtiges ol und Zucker. $C_{34}H_{56}O_{21} + 4H_2O = C_{10}H_{16}O + 4C_6H_{12}O_6$. Das Ericinol wird auch r Spaltung des Pinipikrins gebildet.

ragarianin. *Vorkommen.* In der Wurzel von Fragaria vesca (PHIPSON). — löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt bei der trocknen Destillation wenig katechin und beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Spaltet sich beim n mit HCl in Zucker und rothes, amorphes Fragarin.

rangulin $C_{20}H_{20}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Faulbaumrinde (Rhamnus Frangula) ELMANN, *A.* 104, 77; FAUST, *A.* 165, 230). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit nter Natronlauge erschöpft, die Auszüge mit HCl gefällt, der Niederschlag mit über-iger Kalilauge nochmals gekocht und durch HCl gefällt. Der getrocknete Niederschlag

wird wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (LIEBERMANN, WALDSTEIN, B. 9, 1 — Citronengelbe, krystallinische Masse mit mattem Seidenglanz. Schmelzp.: 220° Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Aether, löslich in kochendem I und in 160 Thln. warmem Alkohol (von 80%) (C.). Löslich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe, in fixen Alkalien mit intensiv kirschrother Farbe. Löst sich in k Ammoniak langsam, rasch beim Erwärmen. Zerfällt beim Kochen mit HCl in Fr linsäure und Zucker. $C_{20}H_{20}O_{10} = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6$.

35. Fraxin $C_{16}H_{18}O_{10}$ (bei 200°). *Vorkommen.* In der Rinde von Fraxinus (SALM-HORSTMAR, *J.* 1857, 525). In der Rinde der Rosskastanie (STOKES, 1859, ROCHLEDER, *J.* 1860, 556; 1863, 589). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Fal rinde wird erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der zweite Niederschlag l beim Behandeln mit H_2S, Fraxin (SALM). Nach ROCHLEDER wird Fraxin aber auch durch Bleizucker gefällt. — Nadeln. Verliert — aus H_2O umkrystallisirt — erst halb 200° rasch alles Krystallwasser; das aus heißem Alkohol krystallisirte Fraxin schon bei 110—113° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem löslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem. Die verdünnte wässrige Lösung zeigt, auf Zusatz von Spuren von Alkalien, eine blaue rescenz, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. Eisenchlorid bewirkt erst eine Färbung und dann einen citronengelben Niederschlag. Mit NH_3 und Bleiacetat e ein gelber Niederschlag. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsä Fraxetin und Glukose. $C_{16}H_{18}O_{10} + H_2O = C_{10}H_8O_5 + C_6H_{12}O_6$. — Reagirt sau verbindet sich mit Basen.

Fraxetin $C_{10}H_8O_5$ (SALM, *J.* 1859, 576). Tafeln (aus Alkohol). Löslich i Thln. kaltem und in 300 Thln siedendem Wasser, etwas leichter in Weingeist; lö Aether und in Salzsäure. Giebt mit Eisenchlorid eine grünlichblaue Färbung. mit den Erden grüne, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Verbindung $C_{22}H_{28}O_{15}$. *Vorkommen.* In der Rinde der Rosskastanie LEDER, *J.* 1863, 591). — Citronengelbe, mikroskopische Krystalle. Spaltet si Kochen mit HCl unter Bildung von Fraxetin.

36. Gentiopikrin $C_{20}H_{30}O_{12}$. *Vorkommen.* In der Enzianwurzel (Gentian (KROMAYER, *J.* 1862, 483). — *Darstellung.* Das alkoholische Extrakt der frischen wird in 3 Thln. Wasser gelöst, die Lösung zweimal mit Thierkohle behandelt und die m Wasser gewaschene und getrocknete Kohle mit starkem Alkohol ausgekocht. (Die Kohle der Lösung nicht alles Gentiopikrin). Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mi Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit PbO erwärmt. Man filtrirt abermals un das Filtrat durch H_2S. — Bitter schmeckende Nadeln. Schmelzp.: 120—125°. löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Reducir niakalische Silberlösung in der Hitze, nicht aber FEHLING'sche Lösung. Zerfä Erhitzen mit verdünnten Säuren in Gentiogenin und gährungsfähigem Zucker. ($= C_{14}H_{16}O_5 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

Gentiogenin $C_{14}H_{16}O_5$. Gelbbraunes, amorphes Pulver. Reducirt ammoni Silberlösung. Wird durch Bleisalze nicht gefällt.

37. Gerbsäuren (vrgl. Gerbstoffe). 1. **Chinagerbsäure.** *Vorkommen.* In seh Menge in der Königs-Chinarinde (SCHWARZ, *J.* 1851, 411). — *Darstellung.* Die R mit Wasser ausgekocht, aus dem Decokte durch Magnesia etwas Chinaroth entfernt mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit H_2S zerlegt (Chinovasäure und etw roth bleiben beim Schwefelblei), das Filtrat von Schwefelblei durch Bleiessig gefällt Niederschlag mit Essigsäure behandelt, wobei Chinaroth zurück bleibt. Das essigsau fällt man mit NH_3 und Bleiacetat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Sel skopische, gelbe Masse. Absorbirt lebhaft Sauerstoff, namentlich bei Gegenwart von Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Zucker und Chinaroth (I *A.* 143, 270).

Chinaroth $C_{28}H_{22}O_{14}$. *Bildung.* Beim Kochen von Chinagerbsäure Schwefelsäure (REMBOLD). — Braunrothes Pulver. Giebt beim Schmelzen Essigsäure und Protokatechusäure. In der ammoniakalischen Lösung erzeug und $BaCl_2$ sehr feinflockige, dunkelrothbraune Niederschläge: $Ca.C_{28}H_{20}O_{14}$ (bei $Ba.C_{28}H_{20}O_{14}$ (bei 135°).

Nach SCHWARZ ist in der Chinarinde ein Chinaroth $C_{12}H_{14}O_7$ enthalten, entsteht wenn eine ammoniakalische Lösung von Chinagerbsäure an der Lu bleibt. Es kann der Rinde durch NH_3 entzogen werden. Man fällt es aus dies mit HCl, digerirt den Niederschlag mit Kalkmilch und zerlegt das ungelöste C Salz mit HCl. Es ist chokoladenbraun; in Wasser fast unlöslich, leicht löslich i Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe (Das Chinaroth, welches sich bei

Chinagerbsäure mit H_2SO_4 bildet, löst sich nach SCHWARZ in Alkalien mit lauchgrüner Farbe).

Nach STAEHELIN und HOFSTETTER hat das Chinaroth (Chinaphlobaphen) aus Chinarinde dieselbe Zusammensetzung $C_{28}H_{24}O_{12}$, wie das Phlobaphen aus Kiefernrinde. Es liefert beim Schmelzen mit Kali viel Protokatechusäure (HLASIWETZ, *A.* 143, 307).

Chinovagerbsäure $C_{14}H_{18}O_8$ (?). *Vorkommen.* In der Rinde von China nova (HLASIWETZ. *A.* 79, 129). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Rinde wird durch Bleizucker gefällt, das Filtrat vom Niederschlage in 3 gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit Bleiessig ausgefällt und die 2 andern Drittel hinzugeben. Man filtrirt und fällt nun durch Bleiessig alle Chinovagerbsäure. — Durchsichtige, bernsteingelbe Masse. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne und mit Kali eine braune Färbung. Absorbirt, bei Gegenwart von Alkalien oder Erden, Sauerstoff. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Zucker und Chinovaroth $C_{28}H_{26}O_{12}$ (REMBOLD, *A.* 143, 273).

Salze: HLASIWETZ.

Chinovaroth $C_{28}H_{26}O_{12}$. *Vorkommen.* In der Rinde von China nova (HLASIWETZ). — *Darstellung.* Durch Ausziehen der Rinde mit NH_3 und Fällen der Lösung mit HCl. — Fast schwarzes, glänzendes Harz. Beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von alkoholischem Bleiacetat völlig gefällt. Verbindet sich mit CaO und BaO zu unlöslichen Salzen. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure (REMBOLD).

8. **Eichengerbsäure** $C_{17}H_{16}O_9$ (ETTI), $C_{14}H_{14}O_7$ (LÖWE). *Vorkommen.* In der Eichenrinde. Im Thee (ROCHLEDER, *A.* 63, 205). — *Darstellung.* Gröblich zerkleinerte Eichenrinde wird bei 40—50° getrocknet, dann gepulvert und durch ein nicht zu feines Sieb geschlagen, wobei die Bastfasern zurückbleiben. Das durchgesiebte Pulver wird in gelinder Wärme mit sehr verdünntem Weingeist ausgezogen, die Lösung mit so viel Aether versetzt, dass ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt und dann mit Essigäther wiederholt ausgeschüttelt. Der Essigäther wird abdestillirt, der Rückstand von der ausgeschiedenen Ellagsäure abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Das zurückbleibende Pulver befreit man durch absoluten Aether von Gallussäure und Harz, zieht dann durch ein alkoholfreies Gemisch von 3 Thln. Essigäther und 1 Thl. Aether die Gerbsäure aus; ungelöst bleibt Phlobaphen (ETTI, *M.* 1, 264). — Eichenlohe wird durch Aether von Gallussäure befreit und dann mit Alkohol erschöpft. Man verdunstet den Alkohol, behandelt den Rückstand mit Aether und dann mit Wasser. In Lösung geht die Gerbsäure, ungelöst bleibt Phlobaphen. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich, nach dem Verdünnen und Stehenlassen, Phlobaphen ab. Man filtrirt und dampft ein, wobei wieder Phlobaphen ausfällt. Die stark concentrirte Lösung wird mit viel kaltem Wasser verdünnt, filtrirt, wieder eingedampft und durch erneutes Verdünnen mit Wasser von Phlobaphen befreit (BOETTINGER, *A.* 202, 270). — Man erschöpft Eichenrinde mit Weingeist (von 90%), verdunstet den alkoholischen Auszug zum Syrup und vermischt diesen mit dem 8—10-fachen Volumen Wasser. Hierdurch wird Eichenroth gefällt, von dem weitere Mengen durch Eintragen von NaCl niedergeschlagen werden. Man filtrirt und entfernt aus dem Filtrat zunächst durch Aether Gallussäure und zieht dann durch Essigäther die Eichengerbsäure aus (LÖWE, *Fr.* 20, 210). — Röthlichweißes Pulver. Geht bei 130—140° in das Anhydrid über. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in verdünntem Weingeist, schwerer in Essigäther, unlöslich in Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen weißlichgelben Niederschlag (bei Gegenwart von Anhydrid ist derselbe schmutzig röthlichgelb); sie wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt (nach einiger Zeit entsteht ein dunkelblauer Niederschlag). Die Lösung in sehr verdünntem Alkohol wird durch Leim gefällt. — Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder auch bei längerem Kochen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien — aber nicht durch Emulsin — in Zucker und Eichenroth (BÖTTINGER). Der Zucker ist ein süßer und zugleich widerlich bitter schmeckender Syrup, der FEHLING'sche Lösung leicht reducirt. Formel: $C_{12}H_{18}O_9$ (GRABOWSKI, *A.* 145, 2). Der Zucker ist Glukose (BÖTTINGER, *B.* 14, 1598); daneben scheiden sich, durch mehrmonatliches Stehen, noch Krystalle von Quercit ab (BÖTTINGER). Beim Kochen von Eichengerbsäure mit verd. Schwefelsäure (1 : 20) entsteht ein rothes Anhydrid $C_{34}H_{26}O_{15}$ (s. S. 1812); beim Erhitzen von Eichengerbsäure mit verd. H_2SO_4 (1 : 6) auf 130—140° wird etwas Gallussäure gebildet; beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150—180° scheint etwas Methylchlorid zu entstehen. Beim Schmelzen mit Kali erhält man Protokatechusäure, etwas Brenzkatechin und eine Spur Phloroglucin.

Nach ETTI ist die Eichengerbsäure kein Glukosid; bei 100° getrocknet, entspricht sie der Formel $C_{34}H_{30}O_{17}$ und geht bei 130—140° in das Anhydrid $C_{34}H_{28}O_{16}$ über. Der von BÖTTINGER beobachtete Zucker findet sich in der Rinde im freien Zustande vor (ETTI, *B.* 14, 1826). Auch LÖWE fand, dass die Eichengerbsäure kein Glukosid ist.

Bei 100° getrocknet, entspricht sie der Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$, bei 120°: $C_{28}H_{28}O_{14}$. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleizucker wird ein Salz $C_{28}H_{28}O_{14}.3PbO$ erhalten. Beim Erhitzen mit 2-procentiger Schwefelsäure auf 110° wandelt sich die Eichengerbsäure in ein Anhydrid $C_{28}H_{22}O_{11}$ (bei 120°) um, das ein rothbraunes, in Alkohol unlösliches Pulver bildet. Das in der Eichenrinde erhaltene Eichenroth fand LÖWE nach der Formel $C_{28}H_{24}O_{12}$ (bei 120°) zusammengesetzt. Es löste sich sehr wenig in kaltem Wasser, aber erheblich in einer wässrigen Eichengerbsäurelösung; leicht in Alkohol (von 90%). Die Lösung in wässrigem Alkohol verhielt sich gegen Leim und Eisenoxydlösung ganz wie Eichengerbsäure. Bleisalz des Eichenrothes: $C_{28}H_{28}O_{14}.PbO$ (bei 100°). Beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 110° geht das Eichenroth in das Anhydrid $C_{28}H_{22}O_{11}$ der Eichengerbsäure über. Auch beim Erhitzen von Eichengerbsäure mit Wasser auf 110° entstehen Eichenroth und das Anhydrid $C_{28}H_{24}O_{12}$ (LÖWE).

Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$. *Vorkommen.* In der Eichenrinde (ETTI, *M.* 1, 268). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Eichengerbsäure auf 130—140° (ETTI). — Braunrothes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien, unlöslich in alkoholfreiem Essigäther und Aether. Wird aus der Lösung in verdünntem Alkohol durch Leim gefällt. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin und Brenzkatechindimethyläther. Wandelt sich bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren in ein braunrothes Pulver $C_{34}H_{26}O_{15}$ (bei 130° getrocknet) um, das sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Alkalien löst. Die alkoholische Lösung des Anhydrids giebt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag. — $Ba.C_{34}H_{28}O_{17}$ (bei 130°). *Darstellung.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Anhydrids mit $BaCl_2$.

Eichenphlopaphen (Eichenroth) $C_{14}H_{10}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 180°) oder $C_{14}H_{10}O_6$. — *Vorkommen.* In der Eichenrinde (GRABOWSKI, *A.* 145, 3; OSER, *J.* 1876, 903; BÖTTINGER, *A.* 202, 270). — *Bildung.* Beim Kochen der Eichengerbsäure mit verdünnten Säuren (GRABOWSKI; BÖTTINGER). — *Darstellung.* Aus Eichenlohe (s. Eichengerbsäure). Das Phlobaphen wird mit heifsem Alkohol ausgezogen, wobei mit der Gerbsäure viel Phlobaphen in Lösung geht. Man verdampft die alkoholischen Auszüge und entzieht dem Rückstande durch heifses Wasser die beigemengte Gerbsäure (BOETTINGER). — Zu Klumpen zusammengeballtes, röthlichbraunes Pulver. Unlöslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol, Aether und siedendem Benzol: unlöslich in Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Soda. Löslich in Eichengerbsäurelösung und mit rothbrauner Farbe in Alkalien; die alkalische Lösung absorbirt Sauerstoff. Wird von Eisenchlorid geschwärzt. Wird von Oxydationsmitteln (HNO_3, CrO_3, $KMnO_4$) total verbrannt. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure, Essigsäure und Phloroglucin (?). Zersetzt sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—230° in CO_2 und ein schwarzes Pulver $C_{12}H_6O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Pyrogallolanhydrid ?, s. Pyrogallol).

Triacetylphlobaphen $C_{20}H_{16}O_9 = C_{14}H_7(C_2H_3O)_3O_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phlobaphen mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BÖTTINGER). — Aehnelt dem Phlobaphen. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol. Wird durch Alkalien und MgO leicht verseift.

Tribenzoylphlobaphen $C_{35}H_{22}O_9 = C_{14}H_7(C_7H_5O)_3O_6$. Grauschwarz. Wird schon bei längerem Kochen mit Alkohol völlig zersetzt.

Nach ETTI (*M.* 1, 270) kommt dem Eichenroth in der Eichenrinde die Formel $C_{34}H_{30}O_{17}$ zu; es ist indentisch mit dem Produkte, das beim Erhitzen der Eichengerbsäure auf 140° entsteht. Diese Säure geht beim Kochen mit verd. Säuren in Eichenroth $C_{34}H_{26}O_{15}$ über, das aber in Alkohol leicht löslich ist und FEHLING's Lösung reducirt.

Eichenroth von LÖWE — s. oben.

In der Lohgerberei bewirken Eichengerbsäure und das Phlobaphen gemeinschaftlich die Gerbung, doch hat das Phlobaphen dabei den gröfseren Antheil, es ist eigentlich gerbende Princip. Wenn man lohgares Leder erst mit verdünnter Sodalösung erschöpft und dann mit verdünnter Natronlauge behandelt, so wird viel Phlobaphen und nur sehr wenig Gerbsäure ausgezogen (BOETTINGER).

Der Gerbstoffgehalt in den Eichenknospen ist viel gröfser als jener der Zweige. In den frischen Trieben steigt der Gerbstoffgehalt vom Juli an sehr bedeutend: er nimmt im Winter ab. Die Eichenblätter enthalten viel und zwar dieselbe Gerbsäure wie die Rinde und daneben Ellagsäure (OSER, *J.* 1876, 903).

4. Farbiger Gerbstoff des **Erlenholzes** (Alnus glutinosa) (DREYKORN, REICHARDT, 1870, 858). — *Darstellung.* Erlenholzsägemehl wird mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit H_2S zerlegt und das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen. — Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Aether, Benzol, CS_2; schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss

ıntem Weingeist. Giebt mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung. Wird Leimlösung gefällt. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren und auch bei Einwirkung von Fermenten, in Erlenroth und Zucker. $3C_{27}H_{28}O_{11} + 3H_2O =$ $C_{22}O_8 + 2C_6H_{12}O_6$. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin und beim elzen mit Kali Phoroglucin, Protokatechusäure und Essigsäure. — $Pb.C_{27}H_{26}O_{11}$ und $_{27}H_{27}O_{11})_2.Cu(HO)_2$. Niederschläge.

Erlenroth $C_{28}H_{22}O_8$ (über H_2SO_4 getrocknet). Rothbraun; unlöslich in Wasser Aether, wenig löslich in Alkohol, löslich in Alkalien. Geht bei 130° in $C_{46}H_{38}O_{13}$ — $Pb_2.C_{46}H_{34}O_{13}$ (bei 130°). Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von oth mit Bleiacetat erhalten.

Filixgerbsäure. *Vorkommen.* In der Farrenwurzel (von Aspidium Filix Mas) N, *A.* 143, 276). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Farrenwurzel wird mit ausgeschüttelt und dann mit Bleizucker gefällt. Man zerlegt den Niederschlag mit H_2S. norph. Wenig löslich in starkem Alkohol, ziemlich leicht in gewöhnlichem. Giebt isenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Soda violettroth werdende, Färbung. irt alkalische Kupferlösung. Wird von Leimlösung gefällt. Zerfällt beim Kochen rd. Schwefelsäure in einen syrupförmigen Zucker und in Filixroth.

Filixroth $C_{26}H_{18}O_{12}$. Löslich in NH_3. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin rotokatechusäure.

Granatgerbsäure $C_{20}H_{16}O_{13}$. *Vorkommen.* In der Granatwurzelrinde (REMBOLD, , 285). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Rinde wird partiell mit Bleizucker es schlägt sich zunächst Galläpfeltannin und dann Granatgerbsäure nieder. — Amorphes, hgelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether. Reducirt Silber- und FEHhe Lösung. Wird durch Leimlösung gefällt. Färbt sich mit Eisenchlorid tintenunter Bildung eines schwarzen Niederschlages. Zerfällt beim Kochen mit verr Schwefelsäure in einen syrupförmigen Zucker und Ellagsäure. $C_{20}H_{16}O_{13} + H_2O$ $C_{12}O_6 + C_{14}H_6O_8$.

erbsäure der **Hopfenzapfen** $C_{28}H_{24}O_{13}$ (ETTI, *A.* 180, 223). *Darstellung.* Die zapfen werden nach einander mit Aether und absolutem Alkohol erschöpft und dann mit ist (von 70 Volumproc.) ausgezogen. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker erst öthlichen Niederschlag des Phlobaphens, dann einen reingelben der Gerbsäure. Der zweite schlag wird durch H_2S zerlegt und das Schwefelblei mit verdünntem Alkohol extrahirt. erbsäure wird durch Lösen in reinem Essigäther gereinigt. — Rehfarbenes Pulver; löslich in Wasser, verdünntem Weingeist und Essigäther, weniger in absolutem ol, unlöslich in Aether. Wird aus der wässrigen Lösung durch Mineralsäuren und gefällt. Reducirt alkalische Kupferlösung. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne ng; mit Kalk und Baryt entstehen braungelbe Niederschläge.

Hopfenphlobaphen $C_{50}H_{46}O_{25}$. *Darstellung.* Wird aus dem Bleiniederschlage (s. ngerbsäure) durch H_2S in Freiheit gesetzt. Es bleibt beim Schwefelblei und wird aus durch verdünnten Alkohol ausgezogen. — Schwarzrothe, glänzende, amorphe Masse. t löslich — in nicht völlig trocknem Zustande — in Alkalien, wenig in verdünnten alsäuren, etwas mehr in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen erd. Schwefelsäure in Glukose und Hopfenroth. $C_{50}H_{46}O_{25} + 2H_2O = C_{38}H_{26}O_{15} +$ $_{12}O_6$. Das völlig oder fast völlig ausgetrocknete Phlobaphen ist äufserst wenig lösn verdünntem Alkohol und Alkalien und wird von verd. Schwefelsäure kaum anfen.

Das **Hopfenroth** $C_{38}H_{26}O_{15}$ ist ein zimmtfarbenes Pulver, dessen Lösung in Alkalien ING'sche Lösung nicht reducirt. Beim Schmelzen mit Alkalien liefert es Phloro- und Protokatechusäure.

Kaffeegerbsäure $C_{15}H_{18}O_8$. *Vorkommen.* An Magnesia und Kalk gebunden in Kaffeebohnen (ROCHLEDER, *A.* 59, 300). In der Caïncawurzel (von Chiococca racemosa) ILEDER, HLASIWETZ, *J.* 1850, 387). — *Darstellung.* Kaffeebohnen werden mit Alkohol 10°) ausgekocht, die filtrirte Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und die als filtrirte und dann zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt. Der Niederwird in Alkohol vertheilt und durch H_2S zerlegt (ROCHLEDER, *A.* 66, 35). — Gummi-Masse; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt Silberlösung. Die ammolische Lösung färbt sich an der Luft grün durch Sauerstoffabsorption. Das Calcium-Baryumsalz sind gelb, färben sich aber an der Luft rasch grün. Liefert bei der ation mit Salpetersäure Oxalsäure, giebt mit $K_2Cr_2O_7$ einen braunen, gelatinösen rschlag ($2Cr_2O_3.C_{42}H_{50}O_{78}$?) (ROCHLEDER, *J.* 1857, 311). Giebt mit Eisenchlorid eine lgrüne Färbung. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Kocht man gerbsäure mit conc. Kalilauge, so zerfällt sie in einen syrupförmigen Zucker

$C_6H_{10}O_4$ (bei 60°) und in Kaffeesäure (HLASIWETZ, *A.* 142, 220). $C_{15}H_{18}O_8 = C_9H_8O_4 + C_6H_{10}O_4$.

Nach ROCHLEDER (*A.* 66, 39) findet sich Kaffeegerbsäure auch in den Blättern von Ilex paraguayensis und liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin (*J.* 1851, 416). Beides fanden GRAHAM, STENHOUSE, CAMPBELL (*J.* 1856, 815) nicht bestätigt. Auch ARATA (*J.* 1876, 938) erklärt die Gerbsäure der Ilexblätter für verschieden von jener der Kaffeebohnen.

Salze: ROCHLEDER, *A.* 59, 300; 66, 35. — $Ba(C_{15}H_{17}O_8)_2$ (bei 100°). Amorph, leicht löslich in Wasser; mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein gelber Niederschlag. — $Pb.C_{15}H_{16}O_8$. Hellgelber Niederschlag. — $Pb_3(C_{15}H_{15}O_8)_2$. — $Pb_2.C_{15}H_{14}O_8$ (bei 100°).

Viridinsäure. *Vorkommen.* In den Kaffeebohnen; die grüne Farbe der Bohnen rührt von einem Gehalte an viridinsaurem Calcium her (ROCHLEDER, *A.* 63, 197). — *Bildung.* Durch Oxydation von Kaffeegerbsäure an der Luft, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak (ROCHLEDER). Man neutralisirt die grüne Lösung mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Amorphe, braune Masse; leicht löslich in Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit carminrother Farbe; Wasser fällt aus der Lösung blaue Flocken. Die wässrige Lösung der Viridinsäure wird durch Alkalien grün gefärbt und giebt mit Barytwasser einen bläulichgrünen Niederschlag. — $Ba_2.C_{14}H_{12}O_8$. — $Pb.C_{14}H_{12}O_8$ und $Pb.C_{14}H_{14}O_9$ — blaue Niederschläge.

Nach VLAANDEREN und MULDER (*J.* 1858, 261) enthalten der gelbe und blaue Javakaffee sechs verschiedene Säuren.

9. **Nucitannin.** *Vorkommen.* Neben Ellag- und Gallussäure in den Epispermen der Wallnüsse (PHIPSON, *Z.* 1869, 668). — Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Bleiessig gefällt. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Zucker und Rothsäure $C_{14}H_{12}O_7$. Diese ist braunroth, amorph, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_{28}H_{24}O_{14}$. Amorpher Niederschlag. — $Pb.C_{14}H_{12}O_8$. Olivenfarbiger Niederschlag.

10. **Quebrachogerbsäure** $C_{26}H_{27}O_{10}$ (?). In Quebracho colorado (ARATA, *J.* 1879, 936). — Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin. Mit HNO_3 entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Schmelzen mit Kali oder Behandeln mit H_2SO_4 werden Phloroglucin und Protokatechusäure gebildet.

11. **Ratanhiagerbsäure.** *Vorkommen.* In der Wurzelrinde von Krameria triandra (WITTSTEIN, *J.* 1854, 656; GRABOWSKI, *A.* 143, 274). — *Darstellung.* Officinelles Ratanhiaextrakt (durch Ausziehen der Wurzelrinde mit kaltem Wasser und Eindampfen der Lösung bereitet) wird mit Wasser verdünnt, die Lösung mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Roth; löst sich in Wasser zur trüben Lösung. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in einen syrupförmigen Zucker und in Ratanhiaroth.

Ratanhiaroth $C_{26}H_{22}O_{11}$ (GRABOWSKI). Rothbraunes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in NH_3. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure. — Isomer mit dem Spaltungsprodukte der Kastaniengerbsäure (s. d.).

12. **Rheumgerbsäure** $C_{26}H_{26}O_{14}$. *Vorkommen.* In der Rhabarberwurzel (KUBLY, 1868, 308). — Gelbbraunes Pulver, unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Reducirt Silberlösung. Wird durch Leimlösung gefällt. Giebt mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in gährungsfähigen Zucker und Rheumsäure. $C_{26}H_{26}O_{14} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{16}O_9$. — $2PbO.C_{26}H_{26}O_{14}$. Weifsgrauer Niederschlag.

Rheumsäure $C_{20}H_{16}O_9$. Aehnelt der Rheumgerbsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem und in Alkohol, unlöslich in Aether. Fällt Leimlösung und Alkaloïde.

38. Globularin $C_{30}H_{44}O_{14}$. *Vorkommen.* In den Blättern von Globularia Alypum (WALZ, *J.* 1860, 560). — Zerfällt durch verdünnte Säuren in Zucker, Globularetin $C_{12}H$ (weifser, pulveriger, in der Wärme zu einem Harze zusammenfliefsender Körper) und Paraglobularetin $C_{12}H_{16}O_4$ (Pulver, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether). $C_{30}H_{44}O_{14} = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{14}O_3 + C_{12}H_{16}O_4 + H_2O$.

39. Glykolignose $C_{30}H_{46}O_{21}$. *Vorkommen.* Im Tannenholz (ERDMANN, *A.* Spl. 5, 223). — *Darstellung.* Geraspeltes Tannenholz wird anhaltend mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht und dann nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen. — Gelblich. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; nur spurenweise löslich in Kupferoxydammoniak. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Glukose und Lignose. $C_{30}H_{46}O_{21} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{26}O_{11}$. Liefert beim Schmelzen mit Kali Essigsäure, Bernsteinsäure und Brenzkatechin (?).

40. Glykodrupose $C_{24}H_{36}O_{16}$. *Vorkommen.* Hauptbestandtheil der Conkretionen

ERDMANN, *A.* 138, 1). — *Darstellung.* Die Birnen werden mit Wasser weich rei zerrieben und auf ein grofses Metallsieb gebracht. Aus dem zurück gebliebenen nan durch Schlämmen die Conkretionen ab. Sie werden längere Zeit mit sehr sigsäure gekocht und dann mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. — rothe, kleine Körner. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in ten verdünnten Säuren und Kupferoxydammoniak. Zerfällt beim Kochen r Salzsäure in Glukose und Drupose $C_{12}H_{20}O_8$ (S. 1035).

izinsäure $C_{44}H_{63}NO_{18}$. *Vorkommen.* In der Süfsholzwurzel (von Glyra *L.* und G. glandulifera — Südsibirien, Ungarn, Griechenland) (VOGEL, LADE, *A.* 59, 224), an Ammoniak gebunden (HABERMANN, *A.* 197, 105). Säure wird durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S erhalten. Sie scheidet heifsen, wässrigen Lösung als Gallerte aus, die zu einer braunen, dem ichen, Masse eintrocknet. Quillt in kaltem Wasser gallertartig auf und kochendem Eisessig. Kaum löslich in Aether und in absolutem Alkohol. ei 100°. Schmeckt rein süfs; reagirt deutlich sauer; zerlegt bei Siedehitze Carbonate der Erden. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Säure; ihr saures Ammoniak- und Kaliumsalz krystallisiren gut und tensiv süfs. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und in, ein braungelbes Harz (GORUP, *A.* 118, 241), das beim Schmelzen mit nzoësäure liefert (WESELSKY, *B.* 9, 1158).

HABERMANN. — $NH_4.C_{44}H_{62}NO_{18}$. *Darstellung.* Aus der Süfsholzwurzel. iches Glycyrrhizin ammoniacale (das eingedickte, wässrige Extrakt der Süfsholzhendem Eisessig, filtrirt kochend heifs und lässt das erkaltete Filtrat einige Tage en. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, mit etwas Eisessig und einmal Alkohol gewaschen und dann abgepresst. Man krystallisirt sie zweimal aus Eis- 2—3 Mal aus absolutem Alkohol um (HABERMANN, *A.* 197, 110). — Schwach chen. Unlöslich in Aether, wenig löslich in absolutem Alkohol und kaltem eicht in kochendem Wasser. Scheidet sich aus der Lösung in Wasser oder in kohol als amorphe, gummiartige Masse ab. Sehr leicht löslich in Alkalien. sten einer Lösung des sauren Salzes in überschüssigem Ammoniak, über H_2SO_4, s neutrale Salz $(NH_4)_3.C_{44}H_{60}NO_{18}$ als amorphes, hellbraungelbes Gummi, das Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol löst. Schmeckt widerlich süfs. O_{18}. Feinkörnig, krystallinisch. Quillt in kaltem Wasser zur Gallerte auf; löst sich m Wasser, sehr wenig in Alkohol (von mehr als 90%). Schmeckt viel süfser r und das saure glycyrrhizinsaure Ammoniak. — $K_3.C_{44}H_{60}NO_{18}$. Gelblichweifse, . Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Aus der Lösung ystallisirt das saure Salz. — $Ba_3(C_{44}H_{60}NO_{18})_2$. Flockiger Niederschlag; wenig ser, kaum löslich in Alkohol (Vrgl. SESTINI, *J.* 1878, 930). — $Pb_3(C_{44}H_{60}NO_{18})_2$. ummi; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, löslich in Eisessig.

tallisirte Glycyrrhizinsäure ist nach SESTINI (*J.* 1879, 921) ein Abkömmling ch vorkommenden amorphen Glycyrrhizins. — Für die Kalk- und Barytdes Letzteren giebt S. die Formeln: $3CaO.5C_{24}H_{36}O_9$ und $3BaO.5C_{24}H_{36}O_9$.

n $C_{20}H_{34}O_7$. *Vorkommen.* Im Kraute von Gratiola officinalis, neben ratiolakrin u. s. w. (WALZ, *J.* 1858, 518). — Zerfällt beim Kochen mit vervefelsäure in Zucker, Gratioletin $C_{17}H_{28}O_5$ (krystallisirbar, unlöslich in ether) und Gratioleretin $C_{17}H_{28}O_3$ (harzartig, unlöslich in Wasser, löslich

tiosolin $C_{36}H_{64}O_{25}$ wird durch Alkalien und Säuren sehr leicht gespalten d in Wasser lösliches **Gratiosoletin** $C_{40}H_{68}O_{17}$. Dieses spaltet sich, beim erdünnten Säuren, weiter zu Zucker, **Gratiosoleretin** $C_{34}H_{52}O_9$ (löslich in **Hydrogratiosoleretin** $C_{34}H_{56}O_{11}$ (unlöslich in Aether).

d $C_{32}H_{54}O_{11}$. *Vorkommen.* In den Blättern von **Hedera helix** (Epheu) . 35, 231; vrgl. HARTSEN, *J.* 1875, 827). — *Darstellung.* Das trockne alkokt der Blätter wird mit kaltem Benzol gewaschen und dann in kochendem Aceton Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt glänzende Nadeln. Schmilzt unter schwacher Färbung bei 233°. $[\alpha]_D = -$ hol gelöst). Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Ligroïn; sehr wenig löslich in n, Benzol, Aether. Reichlich löslich in kochendem Alkohol (von 90%); en Alkalien. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in einen en, nicht gährungsfähigen Zucker, der FEHLING'sche Lösung reducirt und gsprodukt $C_{26}H_{44}O_6$, das bei 278—280° schmilzt, mikroskopische Prismen Alkohol weniger löslich ist als die Stammsubstanz; $[\alpha]_D = +42,6°$.

Heliciuleucinbisulfit $C_{19}H_{31}NSO_{12}$ = $C_{13}H_{16}O_7.C_6H_{13}NO_2.H_2SO$
Durch Eintragen von Leucin in eine mit SO_2 gesättigte, wässrige Helicinlö
210, 126). — Syrup, der nur sehr schwer krystallisirt.

Amidobenzoësaures Helicin $C_{20}H_{23}NO_9 = C_{13}H_{16}O_7.C_7H_7NO_2$. *Da*
Auflösen von m-Amidobenzoësäure in wässriger Helicinlösung (SCHIFF, *A*
Blättchen (aus Alkohol), Schmelzp.: 142°. Verbindet sich direkt mit N

Amidocuminsaures Helicin $C_{23}H_{29}NO_9 = C_{13}H_{16}O_7.C_{10}H_{13}NO_2$ (S

Auch die beiden **Amidosalicylsäuren** geben mit Helicin krysta
produkte.

Isohelicin. *Bildung.* Beim Erhitzen von Helicin auf 180—185
erhalten durch Befeuchten von Helicin mit 1 procentiger Salpetersäure
Liegenlassen an der Luft und darauf folgendas Erhitzen auf 110—115
318). Durch Waschen mit warmem Wasser und dann mit Alkohol wird
Helicin entfernt. — Gallertartige Masse, nach dem Trocknen ein amorp
setzt sich völlig bei 250° ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in
kalter Kalilauge, Eisessig. Verbindet sich nicht mit NH_3 und Rosanili
sich sehr langsam, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10)
Salicylaldehyd. Wandelt sich beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salz
Helicin um.

Tetracetohelicin $C_{21}H_{24}O_{11} = C_{13}H_{12}(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.*
von Helicin mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). —
Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, wenig löslic
kaltem Alkohol, sehr reichlich in heifsem Alkohol. Wird beim Kochen
Schwefelsäure in Glukose, Salicylaldehyd und Essigsäure gespalten.

Benzoylhelicin $C_{20}H_{20}O_8 = C_{13}H_{15}(C_7H_5O)O_7$. *Bildung.* Beim
Thl. Populin mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (Pi
Beim Behandeln von Helicin mit Benzoylchlorid (SCHIFF, *A.* 154, 23). —
Nadeln. Unlöslich in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, etwas
Wird von Natriumamalgam in Populin übergeführt. Zerfällt beim Ko
und Magnesia in Benzoësäure und Helicin, beim Kochen mit Alkalie
Salicylaldehyd und Glukose. Emulsin wirkt nicht ein.

Tetrabenzoylhelicin $C_{41}H_{32}O_{11} = C_{13}H_{12}(C_7H_5O)_4O_7$. *Darstellun*
von Helicin mit Benzoylchlorid auf 150—160° (SCHIFF). — Weifse Flock
Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Helicinanilid $C_{19}H_{21}NO_6 + H_2O$. *Bildung.* Durch Erwärmen von
(SCHIFF). — Gelbes Pulver, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich
liert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt beim Kochen mit verdünnte
in Glukose und Salhydranilid und dann in Anilin und Salicylalde

Helicintoluid $C_{20}H_{23}NO_6$ (SCHIFF). Liefert beim Behandeln mit Anilin ein **Anilidtoluid** $C_{26}H_{28}N_2O_5$.

Tetracetylhelicintoluid $C_{28}H_{31}NO_{10} = C_{20}H_{19}(C_2H_3O)_4NO_6$. Das Tetracetylhelicintoluid liefert beim Erhitzen mit Toluidin auf 170° ein **Anilidtoluid** $C_{34}H_{36}N_2O_9$ (SCHIFF). Liefert beim Kochen mit Magnesia und Wasser Magnesiumacetat, 1 Mol. Acetanilid und 1 Mol. Acettoluid.

Tetrabenzoylhelicintoluid $C_{48}H_{39}NO_8$. *Bildung.* Aus Tetrabenzoylhelicin und Toluidin bei 100° (SCHIFF). — Amorphes, braunes Pulver, löslich in Alkohol.

Tetrabenzoylhelicinditoluid $C_{55}H_{46}N_2O_9$. *Bildung.* Aus Tetrabenzoylhelicin und Toluidin bei 150° (SCHIFF). — Fast schwarze, pechartige Masse.

Chlorhelicin $C_{13}H_{15}ClO_7 + \frac{1}{2}H_2O$ (?). *Darstellung.* Durch Behandeln von Helicin mit Chlorwasser (PIRIA). — Scheidet sich aus der wässrigen Lösung, je nach dem Krystallwassergehalt, als amorphe, gelatinöse Masse oder in kleinen Nadeln ab. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit Säuren oder mit Synaptas in Glukose und Chlorsalicylaldehyd. Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Helicin erhielt PIRIA ein isomeres Chlorhelicin, das als körnige Masse ausfiel. Es löste sich nicht in Wasser und kaum in siedendem Alkohol. Von Alkalien, verdünnten Säuren und Synaptas wurde es nicht angegriffen.

Bromhelicin $C_{13}H_{15}BrO_7 + H_2O$. Gelatinös; trocknet zu einem schmutzigweifsen, amorphen Pulver aus (PIRIA).

Helicoïdin $C_{26}H_{34}O_{14}$. *Bildung.* Beim Auflösen von Salicin in Salpetersäure von 12° B. (PIRIA). $2C_{13}H_{18}O_7 + O = C_{26}H_{34}O_{14} + H_2O$. — Nadeln. Aehnelt dem Salicin. Wird durch Säuren, Alkalien und Fermente in Glukose, Saligenin und Salicylaldehyd gespalten.

Oktacetylhelicoïdin $C_{42}H_{50}O_{22} = C_{26}H_{26}(C_2H_3O)_8O_{14}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Helicoïdin mit Essigsäureanhydrid auf 100° (SCHIFF, *A.* 154, 28). — Drusenförmige Aggregate. Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Helicoïdindianilid $C_{38}H_{44}N_2O_{12}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Helicoïdin mit Anilin auf 60—80° (SCHIFF). — Gelbe, amorphe Masse.

45. **Helleboreïn** $C_{26}H_{44}O_{15}$. *Vorkommen.* Findet sich in der schwarzen Nieswurz (Helleborus niger *L.*) viel reichlicher vor, als in der Wurzel von H. viridis *L.* (HUSEMANN, MARMÉ, *A.* 135, 55). — *Darstellung.* Die zerkleinerten Wurzeln werden mit Wasser ausgekocht, die wässrige Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat vom Niederschlag durch Na_2SO_4 oder Na_2HPO_4 vom Blei befreit. Man filtrirt, concentrirt das Filtrat stark und fällt dann mit Gerbsäure aus. Der abgepresste Niederschlag wird mit Alkohol und Bleiglätte angerührt, zur Trockne verdunstet und dann mit Weingeist ausgekocht. Die stark concentrirte alkoholische Lösung fällt man mit Aether. — Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (aus Alkohol). Bräunt sich bei 220—230°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Weingeist und gar nicht in reinem Aether. Starkes Gift. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren sehr leicht in Glukose und Helleboretin. $C_{26}H_{44}O_{15} = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{20}O_3$.

Helleboretin $C_{14}H_{20}O_3$. Graugrünes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Schmilzt oberhalb 200°. Nicht giftig.

46. **Helleborin** $C_{36}H_{42}O_6$. *Vorkommen.* Findet sich nur spurenweise in der schwarzen Nieswurz, reichlicher, aber immer nur sparsam, in der grünen Nieswurz (HUSEMANN, MARMÉ). — *Darstellung.* Die Wurzel von Helleborus viridis wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser ausgeschüttelt. Beim Erkalten krystallisirt Helleborin, während Helleboreïn in Lösung bleibt. Ersteres wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln. Schmilzt und verkohlt oberhalb 250°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Weingeist und $CHCl_3$. Noch stärker giftig als Helleboreïn. Färbt sich beim Uebergiefsen mit Vitriolöl hochroth und löst sich dann langsam mit gleicher Farbe (empfindliche Reaktion.) Wird von wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder besser mit syrupförmiger Chlorzinklösung in Glukose und Helleboresin. $C_{36}H_{42}O_6 + 4H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{30}H_{38}O_4$.

Helleboresin $C_{30}H_{38}O_4$. Weifsgraues Pulver. Erweicht und bräunt sich bei 140—150°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, gut löslich in kochendem Alkohol.

47. **Hesperidin** $C_{22}H_{26}O_{12}$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet in den Aurantiaceen: In den Apfelsinen (besonders in den unreifen) und Citronen, aber nicht in den Früchten von Citrus decumana, C. Bigaradia und C. vulgaris (PFEFFER, *B.* 9, 27); in Citrus aurantium *Risso*, C. limonum, C. medica u. a. (PATERNÒ, BRIOSI, *B.* 9, 250). — *Darstellung.*

Die gröblich gepulverte, getrocknete, unreife, bittere Orangefrucht (Poma aurantii immaturi) wird so lange mit kaltem Wasser extrahirt, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und dann mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol, der 1% NaOH zugesetzt ist. Die Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag mit Alkohol (von 90%) ausgekocht, dann in stark verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und das Filtrat mit CO_2 gefällt (HOFFMANN, *B.* 9, 28, 690; TIEMANN, WILL, *B.* 14, 948). — Feine, mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 251° (TIEMANN, WILL). Sehr hygroskopisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 5000 Thln. heifsem. Unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aceton; etwas löslich in Alkohol und besonders in heifser Essigsäure und in Anilin. Ziemlich löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar; zerfällt beim Kochen mit Alkalien unter Abscheidung von Hesperitinsäure. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Protokatechusäure. Verdampft man Hesperidin mit wenig verdünnter Kalilauge zur Trockne, übersättigt dann mit H_2SO_4 und erwärmt vorsichtig, so treten charakteristische Färbungen von roth zu violett auf (H.). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glukose und Hesperitin. $C_{22}H_{26}O_{12} = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{14}O_6$.

Hesperitin $C_{16}H_{14}O_6 = OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2.C_6H_3(OH)_2$ (HOFFMANN, *B.* 9, 687). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Hesperidin mit 5—6 Thln. eines 2% H_2SO_4 enthaltenden Gemisches aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol auf 120°, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in Alkohol und schlägt Beimengungen durch Bleiacetat nieder (TIEMANN, WILL). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 226° (T., W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt intensiv süfs. Giebt mit Eisenchlorid eine tief braunrothe Färbung. Giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt beim Erhitzen mit KOH auf 100° in Phloroglucin und Isoferulasäure $CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$ [sic: $CH_3O.C_9H_7O_3$]. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Werden Hesperidin oder Hesperitin einige Minuten lang mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, so wird durch HCl aus der filtrirten Lösung ein Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe löst (T., W.).

Aurantiin (Hesperidin, Naringin) $C_{23}H_{26}O_{12} + 4H_2O$. *Vorkommen.* In allen Theilen, besonders den Blüthen, von Citrus decumana (Java) (DE VRIJ; HOFFMANN, *B.* 9, 691; *J.* 1879, 909). — Kleine, citronengelbe, monokline Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 171°. $[\alpha]_j = -64,57°$. Schmeckt intensiv bitter. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; löslich in Alkalien. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Bleiacetat nicht gefällt, durch Bleiessig nur in conc. wässriger Lösung. Giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. Liefert bei der Behandlung mit Säuren Glukose(?). Beim Schmelzen mit Kali wird keine Protokatechusäure gebildet.

48. Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$. *Vorkommen.* In der stängeligen Jalape (MAYER, *A.* 95, 129). Im Scammoniumharz (SPIRGATIS, *A.* 116, 289). — *Darstellung.* Man löst Jalapenharz in ziemlich viel Weingeist, versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung und kocht sie zweimal mit Thierkohle. Die Lösung wird dann mit Bleiacetat und etwas NH_3 gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und vom Alkohol durch Destillation befreit. Das ausgeschiedene Jalapin löst man in Aether (MAYER). — Amorph. Schmilzt oberhalb 150°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure, sehr leicht in Alkohol und Aether, löslich in Benzol. Löst sich in kalten Alkalien langsam, rasch beim Kochen, dabei in Jalapinsäure übergehend. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure und Ipomsäure oxydirt.

Jalapinsäure $C_{68}H_{118}O_{35}$ (bei 100°) (?). *Bildung.* Durch Erwärmen von Jalapin mit Barytwasser (MAYER; SPIRGATIS). $2C_{34}H_{56}O_{16} + 3H_2O = C_{68}H_{118}O_{35}$. — Gelbliche, durchscheinende, amorphe Masse. Erweicht bei 100° und schmilzt bei etwa 120° (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, und schwieriger in Aether. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zersetzt sich beim Behandeln mit Salzsäure in Glukose und Jalapinol. Liefert mit Salpetersäure Oxalsäure und Ipomsäure. — $Ba.C_{68}H_{116}O_{35}$ (bei 100°). — $Ba_3.C_{68}H_{112}O_{35}$ (bei 100°). Amorph; löslich in Wasser und Weingeist. Wird von CO_2 nicht zerlegt.

Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$. *Bildung.* Entsteht, neben Jalapinol (und bleibt bei diesem), bei kurzem Kochen von Jalapinsäure mit verdünnten Mineralsäuren (MAYER, *A.* 95, 155). Man kocht das erhaltene Jalapinol mit Barytwasser und erhält beim Eindampfen zunächst jalapinolsaures Baryum und dann das Baryumsalz der Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$. — Lange, dünne Nadeln. Schmilzt unter Wasser bei 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Jalapinol und Zucker. Liefert mit HNO_3 Oxalsäure und Ipomsäure, und

[Beim] Schmelzen mit Kali Jalapinolsäure und Oxalsäure. — $Ba(C_{28}H_{48}O_{13})_2$ (bei 100°). [Amorph]... Löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in kochendem Wasser.

Jalapinol $C_{32}H_{62}O_7$. *Bildung.* Jalapin und Jalapinsäure zerfallen beim Behandeln [mit] verdünnten Mineralsäuren in Glukose und Jalapinol (MAYER, *A.* 95, 145). $C_{68}H_{118}O_{35}$ + $8H_2O = 6C_6H_{12}O_6 + C_{32}H_{62}O_7$. — *Darstellung.* Man versetzt eine concentrirte, wässrige [Jala]pinsäurelösung mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure und lässt 6—8 Tage kalt [ste]hen. — Blumenkohlartige Krystallgruppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—62,5°. Un[lös]lich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. [Geh]t beim Behandeln mit starken Basen in Jalapinolsäure über.

Jalapinolsäure $C_{16}H_{30}O_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Jalapin oder Jalapin[sä]ure mit Kali. Bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von Jalapinol mit Baryt[wa]sser (MAYER; SPIRGATIS, *A.* 116, 306). $C_{32}H_{62}O_7 = 2C_{16}H_{30}O_3 + H_2O$. — Strahlig[-kr]ystallinische Masse. Schmelzp.: 64—64,5° (M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in [A]lkohol und Aether. — $NH_4.C_{16}H_{29}O_3.C_{16}H_{30}O_3$. Mikroskopische Nadeln (M.). — Na.Ā (bei 100°). Feine Nadeln (S.). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich [i]n kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Amorpher, grünlichblauer Niederschlag (S.). — $2Cu.\bar{A}_2.Cu(OH)_2$ (bei 100°). Amorph; dunkel blaugrün (M.). — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag (S.).

Aethylester $C_{18}H_{34}O_3 = C_{16}H_{29}O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol [u]nd HCl; entsteht auch beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Scammonium[h]arz und achttägiges Stehenlassen (SPIRGATIS). — Flache Tafeln und Streifen. Schmelzp.: 32,5°.

[4]9. Indikan (Pflanzenindikan) $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (?). *Vorkommen.* Im Waid (Isatis tinc[to]ria) (SCHUNCK, *J.* 1855, 659; 1858, 465). — *Darstellung.* Die getrockneten und gepulverten [W]aidblätter werden mit kaltem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit etwas Wasser versetzt und [d]urch einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der wässrige Rückstand wird [m]it CuO geschüttelt, die filtrirte Flüssigkeit mit H_2S behandelt und nach dem Entfernen des CuS bei gewönlicher Temperatur verdunstet. Der erhaltene Syrup wird mit kaltem Alkohol [au]sgezogen, die alkoholische Lösung mit dem doppelten Volumen Aether gefällt und das Filtrat in [d]er Kälte verdunstet. — Hellbrauner Syrup. Schmeckt schwach bitter, widerlich. Löslich [i]n Wasser und Alkohol. Giebt in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat einen gelben [N]iederschlag; in wässriger Lösung wird Indikan nur von Bleiacetat und NH_3 gefällt. [E]ntwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak. Zersetzt sich bei längerem Kochen [m]it Wasser. Wird von Barytwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, unter [B]ildung von syrupartigem Indikanin $C_{20}H_{23}NO_{12}$. Zerfällt beim Erhitzen mit ver[d]ünnten Mineralsäuren in Indiglucin und Indigblau. $C_{26}H_{31}NO_{17} + 2H_2O = 3C_6H_{10}O_6 + C_8H_5NO$ (Indigblau). Gleichzeitig entstehen CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Indi[h]umin $C_{10}H_9NO_3$ (sepiabraunes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien), Indifuscin $C_{24}H_{30}N_3O_6$ (dem Indihumin ähnlich), Indiretin $C_{18}H_{17}NO_5$ dunkelbraunes Harz, löslich in Alkohol), Indirubin (dunkelbraun, amorph, unlöslich in Alkalien, löslich in Alkohol mit purpurrother Farbe) und Indifulvin (röthlichgelbes Harz, unlöslich in Alkalien). Beim Behandeln des Indikans mit HCl, im Vacuum, wird weder Indigblau noch Indigweifs abgeschieden; fügt man aber zur Salzsäure Eisenchlorid, so wird auch im Vacuum Indigblau abgeschieden und daneben Indirubin (?) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 2311).

Lobelin — siehe Alkaloïde.

50. Lokaïn $C_{28}H_{34}O_{17}$. *Vorkommen.* Im Lo-Kao, dem Chinesisch-Grün, einem Lack, der in China aus Rhamnus utilis und Rh. chlorophlorus bereitet wird (CLOËZ, GUIGNET, *J.* 1872, 1068). Durch Zerlegen des Lo-Kao mit Ammoniumcarbonat erhält man Lokaïnammoniak, das durch Alkohol in blauen Flocken gefällt wird. — Wird von verd. H_2SO_4 in Glukose, eine in Wasser lösliche, durch Bleiessig fällbare Substanz und Lokaëtin zerlegt. — $NH_4.C_{28}H_{33}O_{17}$.

Lokaëtin $C_9H_8O_5$. Röthlichbraun; unlöslich in Wasser. Giebt mit HNO_3 Oxalsäure und intensiv gelbe Krystalle. Löst sich in Vitriolöl mit dunkler Purpurfarbe; Wasser fällt aus der Lösung ein braunes Pulver $C_7H_8O_4$.

Fabrikation des Lo-Kao in China: CHAMPION, *J.* 1869, 1169; 1871, 1106.

51. Lupinin $C_{29}H_{32}O_{16}$. *Vorkommen.* In den Lupinen (Lupinus luteus) (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, 2200). — *Darstellung.* Die getrockneten Pflanzen werden mit Alkohol (von 50%) ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und der lupininhaltige Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Gelblichweifse, feine, krystallinische Masse. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem Wasser und in Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe; die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiacetat einen citronengelben Niederschag. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Mineralsäuren, in Glukose und Lupigenin. $C_{29}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{12}O_6$.

Lupigenin $C_{..}H_{..}O_4$. Gelb. [illegible] in Wasser, [illegible] Lösung in [illegible] nimmt auf Zusatz von HNO_3 eine [illegible] sich [illegible] in Alkalien mit [illegible] Verbindungen [illegible] — $NH_4 \cdot C_{..}H_{..}O_5 - H_2O$. [illegible] Pulver, aus [illegible] [illegible] in Wasser, [illegible] in NH_3. Wird [illegible] Erwärmen mit Wasser [illegible] unter Abscheidung von Lupigenin.

Lycopodienbitter — siehe Lycopodium [illegible]

52. Menyanthin $C_{..}H_{46}O_{..}$ *Vorkommen.* In Bitterklee, Menyanthes [illegible] MAYER, *J.* [illegible] — *Darstellung.* Der [illegible] getrockneten Pflanze [illegible] mit [illegible] digerirt, dann die mit kaltem Wasser [illegible] Kohle [illegible] filtrirte Auszug [illegible]. Der Rückstand [illegible] mit Gerbsäure. Der Niederschlag wird mit PbO und Alkohol [illegible] Alkohol ausgezogen. KROMAYER *J.* [illegible] — Amorphe, [illegible] 60—65° und ist bei 115° dünnflüssig. Schwer löslich in kaltem Wasser [illegible] Wasser und in Weingeist, unlöslich in Aether. Löslich in Alkalien [illegible] salze nicht gefällt. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt beim Erwärmen [illegible] Schwefelsäure in Glukose und Menyanthol. $C_{..}H_{46}O_{..} = C_{..}H_{..}O_{..}$ — [illegible]

Menyanthol C_8H_8O. Flüchtiges Oel; riecht nach Bittermandelöl [illegible] niakalische Silberlösung. Verwandelt sich beim Stehen an der Luft [illegible] mit Kali in eine krystallisirte Säure.

53. Murrayin $C_{18}H_{22}O_{10}$. *Vorkommen.* In allen Theilen von Murraya [illegible] (DE VRIJ, BLAS, *Z.* 1869, 316). — *Darstellung.* Die Petale der Pflanze [illegible] gezogen, die wässrige Lösung zum Extrakt verdunstet und dieses mit kaltem Wasser [illegible] Ungelöst bleibt Myrrayin, das man in absolutem Alkohol aufnimmt. [illegible] Fällen mit alkoholischem Bleiacetat von Murrayetin befreit, dann mit H_2S [illegible] dunstet. — Pulver, aus kleinen Nadeln bestehend. Wenig löslich in kaltem [illegible] in siedendem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Scheidet sich aus wässrigem Alkohol als amorphe Gallerte ab. Schmelzp.: 170°. Leicht [illegible] und kohlensauren Alkalien: die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Die [illegible] Lösung hat eine grünlichblaue Fluorescenz. Reducirt beim Erwärmen [illegible] Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Wird nur durch Bleiessig [illegible] beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Murrayetin. H_2O — $C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{12}O_5$.

Murrayetin $C_{12}H_{12}O_5$. Nadeln oder rhombische Prismen. Schwer [illegible] Wasser, leichter in siedendem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. [illegible] fluoresciren stark grünblau. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen [illegible] gelblicher Farbe und erhöhen die Fluorescenz. Schmelzp.: 110°. Sublimirt [illegible] Krystallen. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung; Bleizucker [illegible] wässrigen Lösung, nach einiger Zeit, einen gelben Niederschlag.

54. Myronsäure $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$. *Vorkommen.* An Kali gebunden im Samen Senfs (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 257; vrgl. LUDWIG, LANGE, *J.* 1860, 563), von Brassica rapa (Rübsen) (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 273). — Da[rstellung des] Kaliumsalzes. 2 Pfund Senfsamen werden mit $2\frac{1}{2}$—3 Pfund Alkohol vor[...] Glaskolben gekocht, bis $\frac{1}{2}$ Pfund Alkohol übergegangen ist, dann heifs gepre[sst ...] Operation mit dem Rückstande wiederholt. Der scharf getrocknete Presskuchen [...] lang mit dem dreifachen Gewicht kalten destillirten Wassers macerirt, der A[uszug ...] und der Rückstand nochmals 2 Stunden lang mit dem doppelten Gewicht W[asser ...] Die wässrigen Auszüge werden mit etwas $BaCO_3$ vermischt und rasch im Wasser[bade ...] verdunstet, den man mit 3—4 Pfund Weingeist (von 85%) und noch einmal mi[t ...] geist auskocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24 Stunden abfiltrirt, destillirt und der Rückstand auf flache Teller gebracht. Die nach 4—8 Tagen Krystalle werden mit Weingeist (von 75%) zum dünnen Brei angerührt, abgepres[st ...] aus Alkohol (von 84—90%) umkrystallisirt. Ausbeute: 0,5—0,6% vom Gewich[t ...]

Das myronsaure Kalium $K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10}$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen. Sehr l[öslich in] Wasser, schwer in verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkoh[ol ...] Aether, $CHCl_3$, Benzol. Reagirt neutral. Die freie Myronsäure scheint ni[cht ...] oder ist jedenfalls höchst unbeständig. Beim Auflösen des Kaliumsalzes [...] Salzsäure wird sofort Schwefelsäure abgeschieden, beim Kochen mit verdü[nnter ...] werden H_2S, NH_3, H_2SO_4 und Glukose gebildet. Von Myrosin oder einem [...] wässrigen Auszuge von weifsen Senfsamen (der schwarze Senf enthält nur [...] zerfällt das Salz in Glukose, Allylensenföl und Kaliumdisulfat. $K.C_{10}H_{18}NS_2$[...]

C_3H_5.NCS + $KHSO_4$. Kalilauge (spec. Gew. = 1,28) wirkt lebhaft ein und erzeugt Allylcyanid, Glukose und NH_3. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit wenig Wasser entstehen Senföl und $BaSO_4$; mit überschüssigem Barytwasser wird auch aber kein Senföl gebildet, sondern ein leicht zersetzbares Baryumsalz, das in ...er Lösung in Zucker und Senföl, in alkalischer Lösung in Zucker, Schwefelmetall, ...anid (?) u. a. Körper zerfällt. Beim Erhitzen von myronsaurem Kalium mit Wasser ...0—120° werden H_2S, Allylcyanid und Schwefel, aber kein Senföl gebildet. Mit ... entsteht, nach einigen Minuten, ein weifser, käsiger Niederschlag $Ag_2.C_4H_5NS_2O_4$ ...H_5.NCS + Ag_2SO_4).K.$C_{10}H_{18}NS_2O_{10}$ + $2AgNO_3$ = $Ag_2C_4H_5NS_2O_4$ + $C_6H_{12}O_6$ (Glukose) ...O_3 + KNO_3. Durch Bleiacetat und NH_3 wird basisch-myronsaures Blei gefällt. — ...$H_{18}NS_2O_{10})_2$ (bei 100°). Leicht lösliche Tafeln. Sehr unbeständig; verhält sich wie das ...salz.

...nonin $C_{30}H_{34}O_{13}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Ononis spinosa (HLASIWETZ, ...5, 713). — *Darstellung.* Die getrocknete Wurzel wird mit Alkohol ausgekocht, der ...ol abdestillirt, der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser behandelt und das ungelöst ...nde in Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung kocht man mit PbO, filtrirt und ... ein. — Nadeln und Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 235°. Unlöslich ...ltem Wasser und Aether, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, langsam in Alko... Löslich in siedender Kalilauge und noch leichter in Barytwasser, unlöslich in NH_3. ... von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird in ...olischer Lösung nur von Bleiessig gefällt. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser ...meisensäure und Onospin und mit verdünnten Säuren in Zucker und Formonetin.

Formonetin $C_{24}H_{20}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Ononin mit verdünnter Schwefel... $C_{30}H_{34}O_{13}$ = $C_{24}H_{20}O_6$ + $C_6H_{12}O_6$ + H_2O (HLASIWETZ). — Kleine Krystalle (aus ...hol). Fast unlöslich in Wasser und Aether. Löst sich in Alkalien und wird beim Kochen ...t zerlegt in Ononetin und Ameisensäure. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. ... mit Eisenchlorid keine Färbung, aber mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht violette Färbung.

Ononetin $C_{23}H_{22}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Formonetin mit Barytwasser. ...O_6 + $2H_2O$ = $C_{23}H_{22}O_6$ + CH_2O_2 (Ameisensäure). Beim Kochen von Onospin mit ...dünnter Salz- oder Schwefelsäure. $C_{29}H_{34}O_{12}$ = $C_{23}H_{22}O_6$ + $C_6H_{12}O_6$ (Zucker) (HLASI...). — Prismen. Schwer löslich in Wasser, etwas löslich in warmem Aether, leicht in ...ohol und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft allmählich dunkel... Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe und mit Braunstein und Schwefelsäure eine ...nsiv rothe Färbung.

Onospin $C_{29}H_{34}O_{12}$. *Bildung.* Beim Kochen von Ononin mit Barytwasser (HLASI...). $C_{30}H_{34}O_{13}$ + H_2O = $C_{29}H_{34}O_{12}$ + CH_2O_2 (Ameisensäure). — Verfilzte, krystal...sche Masse. Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Aether, löslich in heifsem Wasser und ...ht in Alkohol. Löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelkirschrothe ...rbung und mit Braunstein und Schwefelsäure eine dunkelcarminrothe Färbung. Mit ...NO_3 entsteht Oxalsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Ononetin ...d Zucker.

...6. **Paridin** $C_{16}H_{28}O_7$. *Vorkommen.* In den Blättern von Paris quadrifolia (WALZ, J. 1858, 527). — *Bildung.* Beim Kochen von Paristyphnin mit verdünnter Schwefelsäure (WALZ, J. 1860, 543). $C_{38}H_{64}O_{18}$ + $2H_2O$ = $2C_{16}H_{28}O_7$ + $C_6H_{12}O_6$. — *Darstellung.* Die ...nze Pflanze, besonders die Wurzel, wird zweimal mit 2prozentiger Essigsäure warm ausgezogen, ...dann gepresst und mit starkem Alkohol erschöpft. Der alkoholische Auszug wird verdunstet (WALZ, J. 1860, 543). — Seideglänzende Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und HCl in harziges **Paridol** $C_{26}H_{46}O_9$ und Zucker. $2C_{16}H_{28}O_7$ + H_2O = $C_{26}H_{46}O_9$ + $C_6H_{12}O_6$.

Paristyphnin $C_{38}H_{64}O_{18}$. *Vorkommen.* In Paris quadrifolia; bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Paridins (WALZ, J. 1860, 543). — Amorph. Wird durch Gerbsäure gefällt. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Paridin und Zucker.

...57. **Parillin** $C_{40}H_{70}O_{18}$ + xH_2O (?). *Vorkommen.* In der Sarsaparillawurzel (FLÜCKIGER, J. 1877, 906). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,835) ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und der Niederschlag erst mit kaltem, verdünntem Alkohol gewaschen und dann aus starkem Alkohol umkrystallisirt. — Blättchen oder Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Löslich in 13000 Thln. kaltem und in 20 Thln. siedendem Wasser; leicht löslich in $CHCl_3$. Wird durch Gerbsäure und Bleiessig gefällt; mit Bleizucker entsteht nur in alkalischer Lösung ein Niederschlag. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Zucker und flockiges **Parigenin** $C_{28}H_{42}O_4$, das in Wasser unlöslich ist und beim Schmelzen mit Kali keine aromatische Substanz liefert. $C_{40}H_{70}O_{18}$ = $C_{28}H_{42}O_4$ + $2C_6H_{12}O_6$ + $2H_2O$.

Phenolylglukosid $C_6H_{11}O_5(OC_6H_5)$ — s. Phenol S. 1004.

58. Phillyrin $C_{27}H_{34}O_{11} + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Phillyrea latifolia (BERTAGNINI, *A.* 92, 109; BERTAGNINI, LUCA, *A.* 118, 124). — *Darstellung.* Das Decokt der Rinde wird mit gelöschtem Kalk oder mit PbO eingedampft und dann der Krystallisation überlassen. Das ausgeschiedene Phillyrin wird aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 160°. Löslich in 1300 Thln. Wasser bei 9°; leicht löslich in heifsem; löslich in 40 Thln. Alkohol bei 9°; unlöslich in Aether. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Verliert schon über Schwefelsäure alles Krystallwasser. Liefert mit Salpetersäure Oxalsäure u. a. Produkte. Chlor und Brom wirken substituirend. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Glukose und Phillygenin. $C_{27}H_{34}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{24}O_6$. — B. und L. stellten aus Phillyrin dar: Dichlor-, Dibrom-, Nitro-, Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrophillyrin.

Phillygenin $C_{21}H_{24}O_6$. Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Löslich in Alkalien. B. und L. stellten folgende Derivate dar: Dichlor-, Dibrom-, Nitro-, Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrophillygenin.

59. Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$. *Vorkommen.* In der Wurzelrinde des Apfel-, Kirschen- und Pflaumenbaumes (KONINCK, *A.* 15, 75 u. 258). Nach LÖWE, (*Fr.* 15, 28) kommt dem Phloridzin die Formel $C_{23}H_{26}O_{12} + 2H_2O$ (?) zu. — *Darstellung.* Man behandelt die Wurzelrinde des Apfelbaumes mit schwachem Alkohol bei 50—60° und destillirt, nach einigen Stunden, den filtrirten Auszug ab (STAS, *A.* 30, 193). — Seideglänzende, feine Nadeln. Schmilzt bei 108—109°, unter Wasserverlust, wird bei 130° wieder fest und schmilzt dann (wasserfrei) zum zweiten Male bei 158—160° (STAS). Nach SCHIFF (*B.* 14, 303) findet das zweite Schmelzen bei 170—171° statt, und zerfällt das Phloridzin hierbei in Phloretin und Glukosan. Spec. Gew. = 1,4298 bei 19° (K.). Löslich in etwa 1000 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in siedendem; sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Linksdrehend; für die Lösung von p g des krystallisirten Hydrates in 100 ccm Alkohol (von 97 %) ist bei 15° $[\alpha]_D = -(49{,}40° + 2{,}41.\ p)$ (HESSE, *A.* 176, 117). — Geht beim Erhitzen auf 200—275° in Rufin $C_{21}H_{20}O_8$ über. Liefert mit Salpetersäure Oxalsäure u. a. Körper. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Phlorose und Phloretin. Emulsin wirkt nicht ein. Verbindet sich direkt mit Basen. Die Lösungen des Phloridzins in Alkalien absorbiren Sauerstoff und färben sich rothbraun; in der ammoniakalischen Lösung entsteht hierbei Phloridzeïn. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Verbindungen mit Basen: STAS. — $2C_{21}H_{24}O_{10}.3CaO + H_2O$. Gelbe, krystallinische Masse. — $4C_{21}H_{24}O_{10}.5BaO$. *Darstellung.* Durch Fällen der Lösungen von Phloridzin und Barythydrat in Holzgeist. — $C_{21}H_{24}O_{10}.3PbO$. *Darstellung.* Durch Fällen von Phloridzin mit Bleiessig. Bleizucker bewirkt keinen Niederschlag.

Acetylphloridzin $C_{23}H_{26}O_{11} + 2H_2O = C_{21}H_{23}(C_2H_3O)O_{10} + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus entwässerten Phoridzin und Essigsäureanhydrid in der Kälte (SCHIFF, *A.* 156, 5). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Phloretin, Essigsäure und Phlorose.

Triacetylphloridzin $C_{27}H_{30}O_{13} + H_2O = C_{21}H_{21}(C_2H_3O)_3O_{10}$. *Darstellung.* Aus Phloridzin und Essigsäureanhydrid bei 70° (SCHIFF). — In Wasser leichter, in Aether weniger löslich als Pentacetylphloridzin.

Pentacetylphloridzin $C_{31}H_{34}O_{15} + H_2O = C_{21}H_{19}(C_2H_3O)_5O_{10} + H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Phloridzin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Porzellanartige Masse, kaum krystallinisch. Löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Tribenzoylphloridzin $C_{42}H_{36}O_{13} = C_{21}H_{21}(C_7H_5O)_3O_{10}$. *Darstellung.* Aus Phloridzin und Benzoylchlorid bei 80° (SCHIFF). — Stärkmehlartiges Pulver. Löslich in Alkohol und Aether.

Phloridzinanilid $C_{33}H_{34}N_2O_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von entwässertem Phloridzin mit Anilin auf 150—200° (SCHIFF). $C_{21}H_{24}O_{10} + 2C_6H_5.NH_2 = C_{33}H_{34}N_2O_8 + 2H_2O$. — Gelbes Pulver, löslich in Alkohol. Verliert bei 140° 1 Molekül H_2O und bei 170—180° noch einmal. Es hinterbleibt jetzt eine braunschwarze, in Alkohol unlösliche Masse $C_{33}H_{30}N_2O_6$. — Beim Erwärmen von Phloridzinanilid mit Essigsäureanhydrid auf 100—120° entstehen ein **Monoacetylderivat** $C_{33}H_{33}(C_2H_3O)N_2O_8$ (braunes Pulver, in kaltem Alkohol wenig löslich) und ein **Triacetylderivat** $C_{33}H_{31}(C_2H_3O)_3N_2O_8$ (braunrothes Pulver, leicht löslich in Alkohol).

Rufin $C_{21}H_{20}O_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phloridzin auf 200—275° (STAS, *A.* 30, 198). — Dunkelroth, löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Kaum löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen.

Acetylrufin $C_{23}H_{22}O_9 = C_{21}H_{19}(C_2H_3O)O_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rufin

mit Essigsäureanhydrid oder von Pentacetylphloridzin für sich auf 200° (SCHIFF). — Rothbraun, amorph. Löslich in Essigsäureanhydrid.

Phloridzeïn $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniakgas auf Phloridzin (STAS). $C_{21}H_{24}O_{10} + 2NH_3 + O_3 = C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. — Rothes Harz. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Löslich in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem; unlöslich in Alkohol und Aether. Löst sich in NH_3; verbindet sich mit Basen. — $NH_3.C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. Amorphe, purpurblaue, kupferglänzende Masse. Leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch H_2S entfärbt, die Lösung absorbirt aber an der Luft Sauerstoff und wird wieder blau. Verliert beim Erwärmen mit Wasser Ammoniak. — $Pb.C_{21}H_{28}N_2O_{13}$. Wird durch Fällen der Ammoniakverbindung mit Bleiessig erhalten. — $Ag_2.C_{21}H_{28}N_2O_{13}$ (?). Blauer Niederschlag; ist nach dem Trocknen pechschwarz.

Isophloridzin $C_{21}H_{24}O_{10}$. *Vorkommen.* In den Blättern des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 711). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Blätter wird durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Lange, silberglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in NH_3; die ammoniakalische Lösungen färbt sich an der Luft bald bräunlich violett und hinterlässt dann beim Verdampfen farblose Krystalle. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Glukose (?) und Isophloretin.

Phloretin $C_{15}H_{14}O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Phloridzin mit verdünnten Säuren (STAS, *A.* 30, 200). $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$ (Phlorose). — *Darstellung.* Man löst je 20 g Phloridzin in 140 g fast kochenden Wassers, fügt 50 g 20-procentiger, heißer Schwefelsäure hinzu und erhält das Ganze nahezu auf Siedehitze. Nach dem Erkalten filtrirt man das Phloretin ab und wäscht es mit kaltem Wasser (SCHIFF, *A.* 172, 357). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 180°. Fast unlöslich mit kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser und in Aether, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und in heißem Eisessig. Inaktiv. Löst sich in Alkalien; die Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Phloretinsäure $C_9H_{10}O_3$ und Phloroglucin $C_6H_6O_3$. — $3NH_3.C_{15}H_{14}O_5$. *Darstellung.* Durch Sättigen von Phloretin mit Ammoniakgas (STAS). — Fest; amorph. — $5PbO.2C_{15}H_{14}O_5$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig erhalten (S.). — $Ag.C_{15}H_{13}O_5$ (?). Sehr unbeständiger Niederschlag (S.).

Diacetylphloretin $C_{19}H_{18}O_7 + H_2O = C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Phloretin mit Acetylchlorid (SCHIFF, *A.* 156, 2). — Fest, amorph; verliert bei 110° das Krystallwasser. Die wasserfreie Verbindung ist ein sprödes Glas. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Aether, leicht in Alkohol.

Anilid $C_{21}H_{19}NO_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Phloretin mit Anilin auf 170° (SCHIFF). — Scharlachrothes Pulver, kaum löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit tieforangerother Farbe.

Tetrabromphloretin $C_{15}H_{10}Br_4O_5$. *Darstellung.* Aus Phloretin und überschüssigem Brom (HESSE, SCHMIDT, *A.* 119, 104). — Blassgelbliche, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—210°. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

Isophloretin $C_{15}H_{14}O_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isophloridzin mit verdünnter Schwefelsäure (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 711). — Gleicht ganz dem Phloretin, löst sich aber leicht in Aether und zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in Phloroglucin und Isophloretinsäure.

60. Phrenosin $C_{41}H_{79}NO_8$. *Vorkommen.* In der Gehirnsubstanz (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 19). — *Darstellung.* Man kocht das von Membranen und Blut befreite Gehirn mit Alkohol aus, presst die beim Erkalten sich ausscheidenden Antheile ab und erschöpft sie mit viel Aether. Sie werden dann so oft aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, als die alkoholische Mutterlauge noch durch (alkoholische) Lösungen von $PtCl_4$ oder $CdCl_2$ gefällt wird. (Aus den alkoholischen Mutterlaugen scheidet sich, bei langem Stehen, fast reines Kerasin ab). Die in Alkohol gelöste Substanz wird mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, wodurch phosphorhaltige Körper und etwas cerebrinige Säure gefällt werden. Man entfernt aus dem Filtrat vom Bleiniederschlage das Blei, isolirt die Substanz und fällt sie, in Alkohol gelöst, mit viel einer alkoholischen Chlorcadmiumlösung. Der vom Alkohol befreite Niederschlag wird in Aether vertheilt und durch H_2S zerlegt. Dem Schwefelcadmium wird das mitgefällte Phrenosin durch kochenden Alkohol entzogen. Das so isolirte Phrenosin wird in viel kochendem, absolutem Alkohol gelöst, die Lösung langsam auf 28° erkaltet und dann rasch filtrirt. Durch öfteres Wiederholen dieses Umkrystallisirens aus Alkohol wird das Phrenosin von Kerasin und cerebriniger Säure befreit. — Geschmack- und geruchloses Pulver, das sich aus absolutem Alkohol in Rosetten abscheidet. Bleibt beim Kochen mit Wasser pulverig. Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl; die Lösung wird beim Stehen purpurfarbig und scheidet Flocken ab. Schmilzt beim Erhitzen unzersetzt. Zerfällt beim 24-stündigen Erhitzen mit 11 Thln. ver-

dünnter Schwefelsäure (von 2%) auf 130° in Cerebrose, Neurostearinsäure und gosin. $C_{41}H_{79}NO_8 + 2H_2O = C_6H_{12}O_6$ (Cerebrose) $+ C_{18}H_{36}O_2$ (Neurostearinsä $C_{17}H_{35}NO_2$ (Sphingosin). Behandelt man Phrenosin nur kurze Zeit mit verd Schwefelsäure, so entsteht Phrenosinhydrat $C_{41}H_{81}NO_9$ (?). Bei weiterer Einw der Säure zerfällt Phrenosin in Aesthesin und Cerebrose. Beim Erhitzen von Phr mit Barythydrat auf 100—120° entstehen Psychosin und Neurostearinsäure. Spaltung erfolgt auch beim Erhitzen von Phrenosin mit Alkohol und Schwefelsäure. Erhitzen im Luftstrome auf 150—200° giebt Phrenose $4H_2O$ ab und liefert ei Aether völlig löslichen Körper, der aus dieser Lösung durch Alkohol zum Theil ist. Phrenose lässt sich leicht bromiren und nitriren.

Sphingosin $C_{17}H_{35}NO_2$. *Bildung.* Bei 24-stündigem Erhitzen von Phrenosin mit 11 Thln. 3-procentiger Schwefelsäure auf 130°. Die Behandlung des nosins mit immer neuen Mengen Schwefelsäure wird so oft wiederholt, als noch Ce abgespalten wird. Dann löst man den unlöslichen Antheil in heifsem Weingei dampft die Lösung zur Trockne und entzieht dem Rückstande, durch Aether, stearinsäure. Das ungelöst bleibende Sphingosinsulfat lässt man in Wasser auf und erwärmt es dann mit Kalilauge. Es scheidet sich die freie Base ab, die Aether löst (THUDICHUM). — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alko Aether. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich auf Zusatz von etwas Zucker oder C purpurn. Die Salze lösen sich in Wasser und noch leichter in säurehaltigem Verbindet sich, bei Abwesenheit von Wasser, mit Kali. — $C_{17}H_{35}NO_2.HCl$. Sp Nadeln. Etwas löslich in Alkohol, in warmem Wasser mehr als in kaltem. Ist b wenig löslich in Wasser. — $(C_{17}H_{35}NO_2)_2.H_2SO_4$.

Psychosin $C_{23}H_{45}NO_7$. *Bildung.* Bei 2—3-stündigem Erhitzen von 1 T nosin mit 1 Thl. Wasser und 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat auf 120° (THU $C_{41}H_{79}NO_8 + H_2O = C_{23}H_{45}NO_7 + C_{18}H_{36}O_2$ (Neurostearinsäure). Man ent überschüssigen Baryt durch CO_2, dampft ein und zieht das Psychosin dur Alkohol aus. Man reinigt es durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Phrenosin mit Schwefelsäure, so Stearinsäureäthylester und Psychosin. — Stärkemehlartig. Löslich in verdünnt die Lösungen werden durch überschüssige Säure (HCl, HNO_3) vollständig Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen purpurfarbig. Zerfällt beim Er verdünnter Schwefelsäure auf 120° in Cerebrose und Sphingosin.

Aesthesin $C_{35}H_{69}NO_3$. *Bildung.* Nach der ersten Hydratation wird aus Phrer rose abgespalten und es entsteht Aesthesin (THUDICHUM). $C_{41}H_{79}NO_8 + H_2O =$ $+ C_6H_{12}O_6$ (Cerebrose). — Sechsseitige Tafeln. Löslich in Aether. Färbt Erwärmen mit Vitriolöl und etwas Zucker purpurn.

Als Cerebrin (S. 789) ist ein mehr oder weniger reines Phrenosin worden. Dies gilt namentlich von dem Cerebrin von PARCUS (*J. pr.* [welchem PARCUS die Formel $C_{80}H_{160}N_2O_{10}$ ertheilt. Diese Formel fällt, dem halte der Elemente nach, zusammen mit $C_{41}H_{79}NO_8$. Nach PARCUS finden hirn, aufser Cerebrin, noch Homocerebrin und Enkephalin.

Nach DRECHSEL (*J. pr.* [2] 25, 192) ist Phrenosin unreines Cerebrin un unreines Homocerebrin.

Homocerebrin $C_{80}H_{158}N_2O_{14}$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in vierma Menge im Ochsengehirn als Cerebrin (PARCUS, *J. pr.* [2] 24, 333). Vrgl. Phrenosin. lutem Alkohol viel löslicher als Cerebrin und findet sich daher in den alkoholische von der Darstellung des Cerebrins. Von einer Beimengung an Enkephalin l es durch Umkrystallisiren aus Aceton. — Scheidet sich bei langsamem Ver Lösungen in äufserst feinen, nadelförmigen Gebilden aus. Aus einer gesätt holischen Lösung fällt es beim Erkalten in Flocken nieder, die, nach den eine wachsartige Masse bilden. Quillt in heifsem Wasser auf; löst sich in hei und in allen Lösungsmitteln des Cerebrins. Reagirt neutral. Indifferent. Reagenzglase unzersetzt; bei langsamem Erhitzen schmilzt es bei 155° zu Syrup. Scheidet sich aus den Lösungen auch gallertartig ab. Verhält Wasser, Alkalien und Säuren wie Cerebrin.

Enkephalin $C_{102}H_{206}N_4O_{19}$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in kleiner Ochsengehirn (PARCUS, *J. pr.* [2] 24, 337). — *Darstellung.* Siehe Homo Scheidet sich bei langsamem Verdunsten der Lösungen in leicht gekrümmte aus. Fällt aus heifsen Acetonlösungen in körnigen Massen nieder. Die Lösung bildet eine Gallerte. Quillt in heifsem Wasser auf und bildet ei (Cerebrin und Homocerebrin bildet mit heifsem Wasser keinen Kleister). 2

;^{0} an und bildet bei 150° eine braune Flüssigkeit. Ist vielleicht ein Zersetzungs-
; des Cerebrins oder Homocerebrins (PARCUS).

.ipikrin $C_{22}H_{38}O_{11}$. *Vorkommen.* In den Fichtennadeln (KAWALIER, *J.* 1853,
ı den grünen Theilen von Thuja occidentalis (KAWALIER, *J.* 1854, 658). — Hell-
une, amorphe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol, aber nicht
:m Aether. Schmeckt intensiv bitter. Wird bei 55° weich, bei 80° dickflüssig.
. beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und flüchtiges, öliges
. $C_{22}H_{38}O_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{16}O$.
icinol $C_{10}H_{16}O$ — s. S. 1809.

dophyllin. *Vorkommen.* In den Wurzeln von Podophyllum pellatum *L.*
nerika) (GUARESCHI, *B.* 12, 683).

lychroït $C_{48}H_{88}O_{18}$. *Vorkommen.* Im Safran (WEISS, *Z.* 1867, 553; vrgl.
AT, *J.* 1851, 532). — *Darstellung.* Der bei 100° getrocknete Safran wird mit Aether
:m Oele befreit und dann mit Wasser ausgezogen. Die wässrige Lösung fällt man mit
m Alkohol, filtrirt und fällt aus dem Filtrate durch Aether Polychroït. — Orangerothe,
tige Masse; trocknet über Schwefelsäure zu einer glasglänzenden, rothen Masse
:icht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in absolutem
. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker, Crocin
)$_6$ und ein ätherisches Oel $C_{10}H_{14}O.C_{48}H_{60}O_{18} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2C_{16}H_{18}O_6 +$
).

ocin $C_{16}H_{18}O_6$. Rothes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, un-
in Aether; sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien. — $Pb(C_{16}H_{17}O_6)_2$.
der Spaltung des Polychroïts wird auch zugleich **Crocinhydrat** $2C_{16}H_{18}O_6.H_2O$
, das dem Crocin gleicht, aber in Alkohol weniger und in Wasser leichter
ist.
l $C_{10}H_{14}O$. Gelb, riecht stark nach Safran. Siedep.: 208—210°. Mit Alkohol
ther mischbar. Wird von Wasser zersetzt. Reducirt ammoniakalische Silber-

phetin $C_{28}H_{36}O_7$. *Vorkommen.* In Cucumis Prophetarum *L.* (WALZ, *J.* 1859,
- Harz. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Glukose und Pro-
ı (Prophetein). $2C_{23}H_{36}O_7 = C_6H_{12}O_6 + 2C_{20}H_{30}O_4$.

ercitrin $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O = C_{24}H_{14}O_9\left\langle{O.C_6H_{12}O_4 \atop O.C_6H_{12}O_4}\right\rangle O + 3H_2O$. *Vorkommen.*
Quercitronrinde (die von der Oberhaut befreite Rinde von Quercus tinctoria)
EUL; BOLLEY, *A.* 37, 101). In den Blättern der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.*
22). Im Hopfen (WAGNER, *J.* 1859, 585). In den Blättern von Fraxinus excelsior
J. 1868, 801). Im Thee (siehe Quercetin). — Mit dem Quercitrin ist wahrscheinlich
tin (s. d.) identisch. — *Darstellung.* Die zerkleinerte Quercitronrinde wird 6 Stunden
: 5—6 Thln. Alkohol (von 85%) gekocht, der Auszug auf die Hälfte abdestillirt, dann
holischer (nicht überschüssiger) Bleiacetatlösung, unter Zusatz von wenig Essigsäure,
das Filtrat durch H_2S entbleit und dann zur Trockne verdampft. Den Rückstand löst
Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag vier- bis fünfmal aus siedendem
um. Dem zuerst ausgefällten Bleiniederschlage wird beigemengtes Quercitrin durch Aus-
mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen (LIEBERMANN, HAMBURGER, *B.* 12, 1179). —
be, silberglänzende Nädelchen oder sehr gestreckte Blättchen. Hält, nach dem
:n über Schwefelsäure im Vacuum, $3H_2O$, bei 100° $1H_2O$ (HLASIWETZ, *A.* 112,
Der letzte Rest von Wasser entweicht nur bei längerem Erhitzen auf 125—130°.
t nicht ganz unzersetzt bei 168° (ZWENGER, DRONKE, *A. Spl.* 1, 267). Löslich
Thln. (BOLLEY), in 425 Thln. (RIGAUD, *A.* 90, 287) Alkohol, in 143,3 Thln.
lem Wasser (STEIN, *J.* 1862, 499), in 2485 Thln. kaltem Wasser (STEIN); löslich
Thln. absolutem Alkohol (BOLLEY), in 23,3 Thln. kaltem und in 3,9 Thln.
lem, absolutem Alkohol (STEIN). Wenig löslich in Aether, sehr leicht in verdünnten
ı. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Wird von Blei-
und Bleiessig ziemlich vollständig gefällt; die gelben Niederschläge lösen sich leicht
gsäure. Reducirt leicht Silberlösung, aber nur sehr schwer FEHLING'sche Lösung.
mit HNO_3 Oxalsäure. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in
in und Isodulcit $C_6H_{14}O_6.C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O = C_{24}H_{16}O_{11} + 2C_6H_{14}O_6$. Emulsin
: Wirkung. — $K_2.C_{36}H_{36}O_{20}$. Wird als gelber Niederschlag erhalten beim Vermischen
holischen Lösungen von Aetzkali und Quercitrin (LIEBERMANN, HAMBURGER).

trabromquercitrin $C_{36}H_{34}Br_4O_{20}$. *Darstellung.* Aus Quercitrin und überschüssigem
ei Gegenwart von Essigsäure (LIEBERMANN, HAMBURGER). — **Hellgelbe, krystallinisch**

Masse. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit verd Schwefelsäure in Isodulcit und Tetrabromquercetin.

Quercetin $C_{24}H_{16}O_{11} + xH_2O$. *Vorkommen.* In den Blüthen der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1859, 523). In den Gelbbeeren (BOLLEY, *A.* 115, 54). In den Beeren Sanddorns (Hippophaë rhamnoïdes) (BOLLEY, *J.* 1861, 709). In den grünen Theile Calluna vulgaris *Sal.* (ROCHLEDER, *J.* 1866, 654). In der Stammrinde des Apfelb (ROCHLEDER, *J.* 1867, 731). In den Theeblättern (wahrscheinlich als Quercitrin) (HLASIWETZ, MALIN, *J.* 1867, 732). Im Katechu (LOEWE, *Fr.* 12, 127). — *Bildung.* Quercitrin zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Isodulcit und Quercetin (Rigaud, *A.* 90, 289). Auch Robinin und Rutin zerfallen, bei gleicher Behandlung, in Quercetin und Zuckerarten (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 153; *A. Spl.* 1, 261). — Citronengelbes Krystallpulver. Wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; löslich in 18,2 Thln. kochendem und in 229,2 Thln. kaltem, absolutem Alkohol (S *J.* 1862, 499); viel schwerer löslich in Aether; sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien. Schmilzt bei raschem Erhitzen unzersetzt oberhalb 250°; sublimirt zum Theil unzersetzt. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die beim Erwärmen dunkelroth wird, und mit Bleizucker eine ziegelrothe Fällung. Reducirt Silberlösung sehr leicht, schon in der Kälte, und FEHLING'sche Lösung beim Erhitzen. Liefert bei der Oxydation mit NO_3 Oxalsäure. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali zunächst in Querciglucin $C_6H_6O_3$ (siehe Phloroglucin) und Quercetinsäure $C_{15}H_{10}O_7$. Bei weiterer Einwirkung des Kali entstehen Quercimerinsäure $C_8H_6O_5$ und Paradatiscetin, und schliesslich beim Schmelzen bis zu starker Wasserstoffentwickelung Protokatechusäure und Phloroglucin (Querciglucin?) (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 560). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Quercetin werden Phloroglucin und zwei Körper $C_7H_8O_3$ und $C_{13}H_{12}O_5$ gebildet; bei der Einwirkung auf eine mit H säuerte Lösung ein rother Körper, der leicht wieder in Quercetin zurück verwandelt werden kann (HLASIWETZ, PFAUNDLER; vrgl. STEIN, *J.* 1862, 500). — Na. (HLASIWETZ, PFAUNDLER; LIEBERMANN, HAMBURGER). — $K_2.C_{24}H_{14}O_{11}$ (H., P.). — Zn. $Zn(OH)_2$ (H., P.).

Diacetylquercetin $C_{28}H_{20}O_{13} = C_{24}H_{14}(C_2H_3O)_2O_{11}$. *Darstellung.* Durch K Quercetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, HAMBURGER). — N Alkohol). Schmelzp.: 196—198°.

Amid. *Bildung.* Durch Erhitzen von Quercetin mit NH_3 auf 145—1 besser durch zweimonatliches Stehenlassen in der Kälte (SCHÜTZENBERGER, 1862, 500). — Braun, amorph. Wenig löslich in Wasser; löslich in Alkohol, Ae und HCl.

Dibromquercetin $C_{24}H_{14}Br_2O_{11}$. *Darstellung.* Durch Zutröpfeln von 2 T zu 3 Thln. mit Eisessig angeschlemmtem Quercetin (LIEBERMANN, HAMBURGER). — Nädelchen (aus eisessighaltendem Alkohol).

Diacetyldibromquercetin $C_{24}H_{12}Br_2(C_2H_3O)_2O_{11}$. *Bildung.* Beim Er Tetrabromquercitrin mit verd. Schwefelsäure (L., H.). — Gelbe Nädelchen.

Tetrabromquercetin $C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$. Weifse Nadeln. Schmelzp.: 218°

Diacetyltetrabromquercetin $C_{24}H_{10}Br_4(C_2H_3O)_2O_{11}$. Weifse Nadeln. 226—228° (L., H.).

Reduktionsprodukte des Quercetins (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* *Darstellung.* Man erhitzt eine Lösung von 1 Thl. Quercetin in verdünnter Nat lange mit 20 Thln. Natriumamalgam (mit 3—4% Natrium), bis die Flüssigkeit he gelb geworden ist, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Der verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt, wobei Phl Lösung bleibt. Den Niederschlag zerlegt man mit H_2S, in siedendem Wasser, und ve Lösung im Vacuum; es krystallisirt zunächst der Körper $C_{13}H_{12}O_5$ aus.

1. **Verbindung** $C_{13}H_{12}O_5$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wa in Alkohol und Aether. Reagirt schwach sauer. Färbt sich in alkoholischer I Eisenchlorid dunkelviolettroth. Zerfällt bei weiterer Behandlung mit Natriuma Phloroglucin und den Körper $C_7H_8O_3$ (?). — $Pb_3(C_{13}H_9O_5)_2$.

2. **Verbindung** $C_7H_8O_3$. Körnige Krystalle. Schmelzp.: 130°. Reagi sauer. Reducirt Silber- und FEHLING'sche Lösung. Färbt sich in wässriger I einem Tropfen Aetzkali dunkelgelbroth, mit Eisenchlorid grün, und dann mit S violett. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure.

Paradatiscetin $C_{15}H_{10}O_6$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Quercetin (HLASIWETZ, *A.* 112, 102). Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösun gefällt und der Niederschlag nach einiger Zeit abfiltrirt, in Alkohol gelöst un zucker gefällt. Das alkoholische Filtrat wird durch H_2S entbleit, $^2/_3$ vom A

[illegible]lirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus sehr verdünntem [Al]kohol umkrystallisirt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 563). — Gelbliche Nadeln. [Le]icht löslich, mit saurer Reaktion, in verdünntem Weingeist, schwieriger in Aether, kaum [in] Wasser. Die alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid violett, durch Kali gelb [un]d an der Luft grün. Reducirt in der Wärme Silber- und FEHLING'sche Lösung. Zer[set]zt beim Kochen kohlensaure Salze. Liefert beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, aber [kei]ne Protokatechusäure. — $Sr(C_{15}H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) und $Ba(C_{15}H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) krystalli[sirt] in langen Nadeln.

[illegible] Rhinanthin $C_{29}H_{52}O_{20}$. *Vorkommen.* In den Samen von Alectrolophus hirsutus [(Rhi]nanthus buccalis *Wallr.*) (LUDWIG, *J.* 1870, 876). — Prismen. Leicht löslich in [Wa]sser und Alkohol. Giebt beim Erwärmen mit Alkohol und HCl eine blaugrüne [Lö]sung. Zerfällt bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren in Zucker und braunes, [am]orphes Rhinanthogenin.

[illegible] Robinin $C_{25}H_{30}O_{16} + 5^1/_2H_2O$ (?). *Vorkommen.* In den Blüthen der Acacien [(R]obinia pseudacacia) (ZWENGER, DRONKE, *A. Spl.* 1, 257). — *Darstellung.* Die frischen [Blü]then werden mit Wasser ausgekocht, die wässrigen Auszüge zum Syrup verdunstet und dann [mi]t Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wird abdestillirt und das auskrystallisirte Robinin, nach [de]m Waschen mit kaltem Weingeist, in Wasser gelöst und die Lösung durch Fällen mit Blei[zu]cker von fremden Beimengungen befreit. — Gelbliche, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 195°. [Ve]rliert bei 100° alles Krystallwasser. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht [in] heifsem Wasser, unlöslich in Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. [Re]ducirt leicht FEHLING'sche Lösung, aber nur sehr langsam Silberlösung. Liefert bei der [Ox]ydation mit HNO_3 Oxalsäure und Pikrinsäure. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkel[br]aune Färbung. Wird nur durch Bleiessig gefällt, nicht durch Bleizucker (Unterschied [von] Quercitrin). Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren sehr leicht in Quercetin [un]d einen krystallisirten Zucker $C_{12}H_{30}O_{15}$ (Isodulcit ?). Emulsin wirkt nicht ein.

[illegible] Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$. *Vorkommen.* In der Krappwurzel (von Rubia tincto[ru]m) (ROCHLEDER, *A.* 80, 324; SCHUNCK, *A.* 66, 176; *J.* 1855, 666). — *Darstellung.* Die [Kra]ppwurzel wird mit Wasser ausgezogen, der wässrige Auszug erst mit Bleizucker und dann mit Blei[essi]g gefällt. Der zweite Niederschlag enthält die Ruberythrinsäure. Er wird mit H_2S zerlegt, das [Sch]wefelblei mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol auf $^1/_3$ abdestillirt und der Rückstand mit Wasser [un]d etwas Baryt versetzt. Es fällt zunächst ein weifser Niederschlag aus und dann durch mehr [Ba]ryt ruberythrinsaures Baryum, das man in verd. Essigsäure löst. Die essigsaure Lösung wird [geg]en mit NH_3 neutralisirt und dann mit Bleiessig gefällt (ROCHLEDER). — Gelbe, seide[gl]änzende Prismen (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in [A]lkohol und Aether. Löslich in Alkalien mit dunkelblutrother Farbe. Zerfällt beim [Er]hitzen mit verdünnter Salzsäure in Alizarin und Glukose. $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6$ (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 296). — $K.C_{26}H_{27}O_{14}$ (SCHUNCK). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (S.). — $Pb_4.C_{26}H_{20}O_{14} + 2H_2O$ (?). Zinnoberrother, pulveriger Niederschlag (ROCHLEDER).

Wie das Alizarin, so ist auch das Purpurin in der Krappwurzel als Glukosid ent[h]alten. Das Purpuringlukosid ist aber weit unbeständiger als Ruberythrinsäure und zer[fä]llt bereits beim Erwärmen mit schwefliger Säure auf 50—60°, während Ruberythrinsäure von dieser Säure erst bei 100° gespalten wird (E. KOPP, *J.* 1861, 938).

[illegible]. Rutin $C_{25}H_{28}O_{15} + 2^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In der Gartenraute (Ruta graveolens) (WEISS, *Berz. Jahresb.* 23, 513; BORNTRAEGER, *A.* 53, 385); P. FOERSTER, *B.* 15, 217). In den Kappern (HLASIWETZ, ROCHLEDER, *A.* 82, 197; FOERSTER). Vgl. Sophorin. In vielen Blumen, z. B. Rosen (FILHOL, *J.* 1863, 594); im Buchweizen (?) (SCHUNCK, *J.* 1859, 527). — *Darstellung.* Die getrocknete Gartenraute wird mit Essig ausgekocht, die Lösung eingedampft und stehen gelassen. Das auskrystallisirte Rutin löst man in Alkohol, fällt die Lösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft. Das Rutin wird mit Aether gewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Aus Kappern wird eine sehr schwankende Ausbeute an Rutin erhalten (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 145). — Hellgelbe, schwach seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° $^1/_2H_2O$ und bei 150—160° noch $2H_2O$. Schmilzt oberhalb 190°. Löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und heifsem Alkohol. Unlöslich in Aether, löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, aber sehr leicht Silberlösung. Liefert mit HNO_3 viel Oxalsäure. Wird in alkoholischer Lösung von Bleizucker gefällt, in wässriger Lösung entsteht nur mit überschüssigem Bleiacetat ein orangegelber Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Quercetin und Isodulcit (?). Wird von Emulsin nicht angegriffen. — $Pb_3.C_{25}H_{22}O_{17}$. Orangegelber Niederschlag (BORNTRAEGER; HLASIWETZ, ROCHLEDER).

in Glukosan und Saliretin (SCHIFF). Linksdrehend; für eine wässr
p-Gramme Salicin in 100 ccm Lösung enthält ist $[\alpha]_j$ = — (65,17°—0,63.
116). Schmeckt sehr bitter. Färbt sich mit Vitriolöl purpurroth u
gleicher Farbe darin auf. Zerfällt durch Emulsin (PIRIA, *A.* 56, 36) od
(STAEDELER, *J.* 1857, 559) in Glukose und Saligenin $C_7H_8O_2$. Beim
dünnter Schwefelsäure entstehen Glukose und Saliretin. Liefert bei
Chromsäuregemisch CO_2, Ameisensäure und Salicylaldehyd. Mit verdün
entstehen Helicoïdin und Helicin, mit concentrirter Salpetersäure erhält
säure, Pikrinsäure und Oxalsäure (PIRIA). Zersetzt sich beim Kochen
unter Abscheidung von Saliretin; beim Schmelzen mit Kali erhält man
dann Phenol. Chlor wirkt substituirend.

Salicin wird in der Medicin (als Fiebermittel u. s. w.) verwende
genommen, geht es zum Theil unverändert in den Harn über, zum Theil
Saligenin, Salicylaldehyd und Salicylsäure abgeschieden (LAVERAN, MI
RANKE, *J.* 1852, 711). — $Na.C_{13}H_{17}O_7$. Weiße Masse, wird durch Vern
mit Natriumalkoholat erhalten (PERKIN, *J.* 1868, 484). — $Pb_2.C_{13}H_{14}O_7$. V
von Salicin mit Bleiessig erhalten (PIRIA, *A.* 30, 176). — Pulver, lö
Essigsäure.

Teträthylsalicin (?) $C_{13}H_{14}(C_2H_5)_4O_7$. *Bildung.* Aus Salicinble
(MOITESSIER, *J.* 1866, 676). — Gelbe, terpentinartige Flüssigkeit, u
(SCHIFF, *A.* 154, 14).

Tetracetylsalicin $C_{21}H_{26}O_{11} = C_{13}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.*
Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SCHIFF; vgl. MOITESSIER). — Glän
Alkohol). Kaum löslich in Wasser, wenig in Aether und kaltem Alkol
kochendem Alkohol. Vitriolöl erzeugt eine blassrothe Färbung.

Benzoylsalicin (Populin) $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O = C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O$
kommen. In der Rinde und den Blättern von Populus tremula (B
Jahresb. 11, 286); in den Pappelknospen (PICCARD, *B.* 6, 890; vgl. HA
372). — *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoë
neben entstehen Di- und Tetrabenzoylsalicin (SCHIFF, *A.* 154, 5). —
kocht das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, fällt das Decokt mit Blei
bleibt das Filtrat durch H_2S und dampft ein (BRACONNOT). — Aeußerst fei
1 Thl. wasserfreies Populin löst sich in 1896 Thln. Wasser bei 9° (PIRI
2420 Thln. Wasser bei 15° und in 42 Thln. bei 100° (SCHIFF). Li
PASTEUR, *J.* 1852, 179). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schm
(PIRIA). Schmeckt süßlich, lakritzähnlich. Vitriolöl färbt das Popu
Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 oxydirt zu Benzoylsalicin, mit
stehen Nitrobenzoësäure und Oxalsäure. Zerfällt beim Kochen mit Baryt

asse. Kaum löslich in Wasser, schwer in Aether. Schmeckt nicht bitter. Giebt öl eine schwache, rothe Färbung.

benzoylsalicin $C_{41}H_{34}O_{11} = C_{13}H_{14}(C_7H_5O)_4O_7$. Seideglänzende, amorphe, schelie Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt mit kaltem Vitriolöl (SCHIFF).

salicin $C_{13}H_{17}ClO_7 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man leitet Chlor durch einen Brei Salicin und 4 Thln. Wasser (PARIA, *A.* 56, 25). — Lange, seideglänzende Nadeln. Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt bitter. Löst sich in ıit röthlicher Farbe. Wird von Emulsin rasch zerlegt in Glukose und Chlor- Spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glukose und ein Harz ·tin?).

cetylchlorsalicin $C_{21}H_{25}ClO_{11} = C_{13}H_{13}Cl(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.* Durch n Chlorsalicin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Prismen (aus Alkohol). Ge- . Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Färbt sich mit rohgelb.

orsalicin $C_{13}H_{16}Cl_2O_7 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln von in Wasser ı Salicin mit Chlor (PIRIA). — Lange, seidenartige Nadeln. Kaum löslich in ısser, wenig in heifsem, ziemlich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether. in Vitriolöl ohne Färbung. Auch mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. ı Synaptase gespalten in Glukose und Dichlorsaligenin.

lorsalicin $C_{13}H_{15}Cl_3O_7 + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet bei 80° Chlor durch ·ertheiltes Salicin, unter gleichzeitigem Zusatz von Marmor (PIRIA). — Kleine, gelbln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, ziemlich löslich ·m Alkohol. Wird von Emulsin sehr langsam angegriffen.

salicin $C_{13}H_{17}BrO_7 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in · von 1 Thl. Salicin in 20 Thln. H_2O (O. SCHMIDT, *Z.* 1865, 516). — Seideglänzende, Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. ·i 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 160°. Wird von Emulsin ıls Salicin) zerlegt in Glukose und Bromsaligenin.

in (Senegin) $C_{32}H_{54}O_{18}$. *Vorkommen.* Findet sich in vielen Pflanzen, den Sileneen. In der gewöhnlichen Seifenwurzel (von Saponaria officinalis), ıntinischen Seifenwurzel (von Gypsophila Struthium) (BLEY, *A.* 4, 283; BUSSY, ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1853, 554). Im Samen der Kornrade (Agrostemma MALAPERT; SCHARLING, *A.* 74, 351; BUSSY, *J.* 1851, 565; CRAWFURD, *J.* 1857, ler Wurzel von Polygala senega (QUEVENNE, *Berz. Jahresb.* 17, 309; 18, 394; 1. 90, 211; CHRISTOPHSOHN, *J.* 1875, 831). — *Darstellung.* Die zerkleinerte Saponaria officinalis wird mit Alkohol (von 40°) ausgekocht und das beim Erkrystallisirte Saponin in wenig Wasser gelöst und mit Aetzbaryt gefällt. Man Niederschlag durch CO_2 und fällt aus der Lösung durch Aetheralkohol Saponin R, *J.* 1862, 487). — Die Wurzel von Polygala senega wird mit einem Gemisch von ›hol und 1 Thl. Wasser erschöpft, und der etwas verdampfte Auszug wiederholt mit ·eschüttelt. Der in Aether unlösliche Syrup wird nun durch ein Gemisch von 3 Thln. ›hol und 1 Thl. Aether gefällt, der Niederschlag in heifsem Wasser gelöst und wieder ılkohol gefällt (PROCTER, *J.* 1863, 393). — Der Samen von Agrostemma Githago hält ⁾/₀, die Wurzel von Gyposphila Struthium 14,52—14,66 % und die Quillajarinde ⁾/₀ Saponin (CHRISTOPHSOHN, *J.* 1875, 832).

ässrige Lösung des Saponins schäumt wie Seifenwasser. Man benutzt daher die el und besonders die an Saponin reichere Quillajarinde (von Quillaja Saponaria Q. Smegmardos *D. C.* — Peru, Chili) anstatt der Seife in der Industrie.

›hes Pulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, löslich in ıd zwar in wässrigem leichter als in absolutem, unlöslich in Aether. Die wässrige ıäumt stark. Das Pulver reizt stark zum Niefsen. Zerfällt beim Erhitzen mit ı Säuren in Sapogenin und Zucker. $C_{32}H_{54}O_{18} + 2H_2O = C_{14}H_{22}O_2 + 3C_6H_{12}O_6$ ER, *Z.* 1867, 632). Wendet man HCl an, so entsteht zunächst ein gelatinöses produkt, das dem Chinovin ähnelt und sich leicht in wasserhaltigem Wein- $C_{32}H_{54}O_{18} + H_2O = C_{20}H_{32}O_7 + 2C_6H_{12}O_6$. Ferner wird bei dieser Reaktion er $C_{34}H_{54}O_9$ gebildet. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Oxalsäure. h Bleizucker und namentlich Bleiessig gefällt. Giebt mit Barytwasser einen ıg, der sich in Wasser, aber nicht in Barytwasser löst. Verhalten gegen Natrium- ROCHLEDER, *Z.* 1867, 633.

;enin $C_{14}H_{22}O_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, r löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, löslich in Aether. Löst sich .ter, wässriger Kalilauge und wird durch stärkere Lauge als Kaliverbindung in

Flocken gefällt. Liefert beim Schmelzen mit Kali viel Essigsäure, neben etwa säure und einem mit Sapogenin isomeren, krystallisirten Körper, der bei 128° (Sapogenin schmilzt nicht bei dieser Temperatur) (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 632).

72. Scillaïn. *Vorkommen.* In Urginea Scilla (JARMERSTED, *J.* 1879, 914). — schmeckendes Pulver. Schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Essigäther, l Alkohol. Wird beim Kochen mit HCl in Zucker und ein in Aether lösliches E spalten. Wirkt auf den thierischen Organismus wie Digitalin.

73. Sikimin. *Vorkommen.* Im falschen Sternanis (Sikimi), den Samen von religiosum *Sieb.*) — Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkalien, leichter ir und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Ligroïn. Giftig (Ey *Fr.* 21, 152).

74. Sinalbin $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$. *Vorkommen.* Neben Rhodanwasserstoffsinapin, ii des weißen Senfes (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 150). — *Darstellung.* Die S werden durch Pressen und dann durch Behandeln mit CS_2 vom fetten Oel befreit, h der Luft getrocknet und mit 3 Thln. Alkohol (von 85%) ½ Stunde lang gekocht. M heiß und erhält beim Erkalten Sinalbin, während das Sinapinsalz gelöst bleibt. Das wäscht man mit CS_2, löst es in wenig warmem Wasser, fällt die Lösung mit starken und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine, glasglänzende Nad lich in CS_2 und Aether, fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol, löslich in siedendem Alkohol (von 85%). Wird durch die kleinste Spur Alkali intensiv gel und durch HNO_3 vorübergehend blutroth. Reducirt alkalische Kupferlösun nicht gefällt durch $BaCl_2$. Liefert beim Kochen mit Natronlauge Na_2SO_4 und natrium. Zerfällt in wässriger Lösung durch Myrosin in Glukose, schwefelsaure $C_{16}H_{23}NO_5$ und Sinalbinsenföl $C_8H_7NSO.C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16} = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{2?}N$ $+ C_8H_7NSO$. (Dieselbe Umwandlung erleidet das Sinalbin natürlich sofort, w weiße Senfsamen mit Wasser anrührt). Silberlösung bewirkt in Sinalbinlösu einiger Zeit, einen weißen Niederschlag, bestehend aus den Silberverbindu Sinapin und Sinalbinsenföl. Zerlegt man den Niederschlag durch Wasser und erhält man ein Gemenge von Schwefel und Ag_2S, während saures schwefelsaur und das Nitril C_8H_7ON einer Säure $C_8H_8O_3$ in Lösung gehen. Beim Vers Sinalbinlösung mit $HgCl_2$ entsteht sehr bald ein krystallinischer, weißer Nie bestehend aus zwei Quecksilberdoppelsalzen des Sinapins; in Lösung bleibt Gl

Sinalbinsenföl $C_7H_7O.NCS$. *Bildung.* Bei der Spaltung des Sinalb Myrosin. Wird dem gebildeten Niederschlage (s. oben) durch Alkohol entzogen. Oel. Schmeckt sehr scharf; zieht auf der Haut Blasen, aber lange nicht so ene Allylsenföl. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aet setzt sich beim Erhitzen. Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet, giebt aber Erhitzen mit Alkalien Rhodanreaktion.

75. Solanin $C_{42}H_{75}NO_{15}$. *Vorkommen.* In Solanum nigrum und S. I (DESFOSSES, *Berz. Jahresb.* 2, 114), in den Beeren von Solanum verbascifoliun CHEVALIER, *Berz. Jahresb.* 6, 259); in den Kartoffelkeimen (BAUP, *A. ch.* [2] OTTO, *A.* 26, 232; in den Stengeln und Blättern von Solanum Lycopersicum (I *J.* 1873, 818). — *Darstellung.* Frische, kurze Kartoffelkeime werden mit schwefelsä Wasser ausgekocht und die Lösung heiß mit NH_3 gefällt. Man filtrirt nach einigem kocht den Niederschlag mit Alkohol aus. Das aus dem Alkohol auskrystallisirte S Solanidin beigemengt, von dem man es durch Lösen in kalter, mäßig starker Salzsä (ZWENGER, KIND, *A.* 118, 130) oder durch Aether, in welchem sich nur Solanidin MAYER, *J.* 1863, 449). — Der ausgepresste Saft der Kartoffelkeime wird mit Kalk der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (KROMAYER). — Das Solanin findet s der Schale der gekeimten Kartoffeln und da wo die Keime sitzen (BACH, *J.* 1 Während die Kartoffeln selbst kein oder nur äußerst wenig Solanin enthalten sollen, (*J.* 1865, 817) in je 500 g rohen Kartoffeln 0,21 g, geschälten Kartoffeln 0,16, ir schalen 0,24 g Solanin. Nach MISSAGHI (*B.* 9, 83) ist Solanum sodomaeum viel Solanin als S. tuberosum oder S. Dulcamara. — Aeußerst feine, seideglänzend Schmelzp.: 235°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, fast u Wasser und Aether. Wird aus der wässrigen Lösung der Salze durch Al gelatinöser Niederschlag gefällt, der an der Luft hornartig eintrocknet. Reduc lösung, aber nicht alkalische Kupferlösung. Bleibt beim Kochen mit Alkalien u Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Solanidin und Zucker; bei wirkung von conc. Salzsäure entstehen Solanicin und Zucker. Reagirt sehr schwac Die Salze sind meist amorph, leicht löslich in Alkohol und Wasser, durch vi werden sie zersetzt, unter Abscheidung von freiem Solanin. Die farblose L

…nins in conc. Salpetersäure färbt sich nach einiger Zeit bläulichroth. In einem …men Gemisch gleicher Volumen Vitriolöl und Alkohol löst sich Solanin mit rosarother …bung (charakteristische Reaktion) (HELWIG; BACH). — Giftig.

Salze: ZWENGER, KIND. — $C_{42}H_{75}NO_{15}.HCl$. Gummiartige Masse; wird von Wasser … schwer zersetzt. — $(C_{42}H_{75}NO_{15}.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, durchsichtige, amorphe Masse. Unlös… in Aether, leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol. — $C_{42}H_{75}NO_{15}.$ …SO_4. Amorph; reagirt stark sauer, leicht löslich in Wasser. — $(C_{42}H_{75}NO_{15})_2.H_2SO_4$. Gummi…ige Masse; reagirt schwach sauer. Wird durch überschüssiges Wasser zersetzt (das saure Salz …bt). — Oxalat $(C_{42}H_{75}NO_{15})_2.C_2H_2O_4 + 7H_2O$. Krystallinische Krusten, leicht löslich in …tem Wasser. Wird nur durch kochendes Wasser, nicht durch kaltes, zerlegt.

Aethylsolanin $C_{42}H_{73}(C_2H_5)_2NO_{15}$ (?). *Bildung.* Das Jodür dieser Base entsteht …s Solanin und Aethyljodid bei 100° (MOITESSIER, *J.* 1856, 547). — Die freie Base …ldet mikroskopische Krystalle. Sie löst sich in Alkohol, nicht in Wasser. Die Salze …nd gummiartig, leicht löslich; giftig.

Nach O. GMELIN (*A.* 110, 175) wirkt Aethyljodid auf Solanin nicht ein.

Isoamylsolanin $C_{42}H_{73}(C_5H_{11})_2NO_{15}$ (?) und **Aethylisoamylsolanin** $C_{42}H_{71}(C_2H_5)_2$ …$H_{11})_2NO_{15}$ (?) gleichen dem Aethylsolanin (MOITESSIER).

Hexacetylsolanin $C_{54}H_{87}NO_{21} = C_{42}H_{69}(C_2H_3O)_6NO_{15}$. *Darstellung.* Aus Solanin …d Essigsäureanhydrid bei 160° (HILGER, *A.* 195, 321). — Lange Nadeln (aus Aether). …nlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Solanidin $C_{26}H_{41}NO_2$ (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Solanin mit verdünnter …lzsäure (ZWENGER, KIND). — Sehr feine, lange Nadeln (aus Alkohol oder Aether); wird …s der wässrigen Lösung der Salze durch Alkalien gelatinös gefällt. Schmilzt bei …schem Erhitzen unzersetzt oberhalb 200°. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Redu…rt weder Silber- noch Kupfersalze. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. …hr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in starkem Alkohol, sehr leicht in …ether. Wird durch Vitriolöl roth gefärbt und löst sich allmählich mit dunkelrother …arbe auf, dabei in Solanicin übergehend. — Ziemlich starke Base, deren Salze krystalli…ren und sich in Wasser und Säuren wenig lösen.

Salze: ZWENGER, KIND. — $C_{26}H_{41}NO_2.HCl$. Rhombische Säulen (aus Weingeist). Fast …löslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser und freier Salzsäure, leicht löslich in Alkohol. …blimirbar. — $(C_{26}H_{41}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliches, amorphes Pulver. Wenig löslich in Wasser, …chter in Alkohol. — $C_{26}H_{41}NO_2.H_2SO_4$ (?).

Pentacetylsolanidin $C_{36}H_{51}NO_7 = C_{26}H_{36}(C_2H_3O)_5NO_2$. *Darstellung.* Aus Sola…din und Essigsäureanhydrid bei 150° (HILGER, *A.* 195, 322). — Krystalle (aus Aether). …hmelzp.: 150°.

Solanicin $C_{26}H_{39}NO$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehenlassen von Solanin mit …uchender Salzsäure in der Kälte (ZWENGER, KIND, *A.* 123, 341). — Hellgelbe, amorphe …asse. Kaum löslich in Wasser und Alkohol, löslich in 2000 Thln. kochenden Aethers. …hmilzt unter Zersetzung oberhalb 250°. Kräftige Base; die Salze sind harzartig, hell…s rothgelb, leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. — $C_{26}H_{39}NO.HCl$. …nlöslich in Salzsäure. — $(C_{26}H_{39}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Wird aus der alkoholischen Lösung durch …ther in citronengelben Flocken gefällt.

…. **Sophorin.** *Vorkommen.* In den chinesischen Gelbbeeren (den getrockneten, un…twickelten Blüthenknospen von Sophora japonica *L.* — Nordchina) (STEIN, *J. pr.* 58, …9; 85, 351; 88, 280; SPIESS, SOSTMANN, *J.* 1865, 587; P. FÖRSTER, *B.* 15, 216). — …arstellung. Die Gelbbeeren werden mit Wasser ausgezogen. Das aus der Lösung auskrystal…irende Sophorin krystallisirt man wiederholt aus Wasser um und löst es dann in kochendem …ther, wodurch ein rothes Harz entfernt wird (FÖRSTER). — Löslich in 10941 Thln. kaltem …d in 185 Thln. kochendem Wasser, in 358,9 Thln. kaltem und in 14,4 Thln. siedendem …kohol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in 57,6% Isodulcit und in …,8% Sophoretin. Liefert mit Brom HBr, Isodulcit und gebromtes Sophoretin.

Sophoretin. *Bildung.* Siehe Sophorin (FÖRSTER). — Gelb, gleicht dem Quercetin, …rhält sich aber anders gegen Brom.

…. **Syringin** $C_{19}H_{28}O_{10} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Syringa vulgaris …ERNAYS, *A.* 40, 320), namentlich in der Mitte März gesammelten Rinde (KROMAYER, …1862, 484). In der Rinde von Ligustrum vulgare (KROMAYER, *J.* 1863, 592). — *Da…stellung.* Die Syringarinde wird mit Wasser ausgekocht, das Decokt durch Bleiessig gefällt, …s Filtrat durch H_2S entbleit und eingedampft. — Nadeln. Verliert bei 115° das Krystall…wasser und schmilzt dann bei 212° (*J.* 1862, 485), bei 185—190° (*J.* 1863, 592). Ge…hmacklos. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt …cht Silber- oder Kupferlösungen. Die mit den gleichen Volumen Vitriolöl versetzten

Tampicinsäure $C_{34}H_{60}O_{17}$. *Darstellung.* Durch Auflösen von T
Barytwasser (SPIRGATIS). — Amorphe, gelbliche Masse. Leicht löslich
kohol, fast unlöslich in Aether. Zerlegt Carbonate. Wird durch Bleie
mit Bleizucker entsteht nur eine Trübung.

Tampicolsäure $C_{16}H_{32}O_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Digeri
mit Salzsäure (SPIRGATIS). $C_{34}H_{54}O_{14} + 7H_2O = C_{16}H_{32}O_3 + 3C_6H_{12}O_6$
skopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht
schwerer in Aether. Reagirt deutlich sauer. Nur die Alkalisalze lös
— $Na.C_{16}H_{31}O_3$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_3 = C_{16}H_{31}O_3.C_2H_5$. Rhombische Tafeln (SP

79. Telaescin $C_{18}H_{30}O_7$. *Bildung.* Aescinsäure zerfällt beim Erhit
Salzsäure in Telaescin und Zucker (ROCHLEDER, *J.* 1862, 492; 1867,
$H_2O = C_{18}H_{30}O_7 + C_6H_{12}O_6$. — Zerfällt beim Einleiten von Salzsäure
alkoholische Lösung in Aescigenin und Zucker. $C_{18}H_{30}O_7 + H_2O = C$

Aescigenin $C_{12}H_{20}O_2$. Undeutlich krystallinisches Pulver. Ur
löslich in Weingeist. Löst sich in Vitriolöl, bei Gegenwart von Zuc
Farbe. Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid ein Diacetat $C_{12}H$

80. Teucrin $C_{21}H_{24}O_{11}$ (?). *Vorkommen.* In Teucrium fruticans (
296). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 228—230°. Liefert bein
dünnter Salpetersäure Oxalsäure, Weinsäure und eine Säure $C_8H_8O_3$,
kleinen Prismen krystallisirt und bei 180° schmilzt. Zerfällt beim Koc
Schwefelsäure in Glukose und eine Säure.

81. Thevetin $C_{54}H_{84}O_{24} + 3H_2O$. *Vorkommen.* In den Samen von
Juss. (BLAS, *J.* 1868, 768). — *Darstellung.* Die vom Oel durch Pres
werden erst mit Aether, dann mit Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgezo
holischen Auszuge krystallisirt das Thevetin. — Pulver, aus kleinen B
Schmeckt sehr bitter. Schmelzp.: 170°. Löslich in 122 Thln. Wass
in heifsem, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend; in
ist $\alpha = -85,5°$. Löslich in Vitriolöl mit rothbrauner Farbe; die Lösun
roth und nach einigen Stunden violett. Verliert bei 110° $1H_2O$. Ze
mit verdünnten Säuren in Theveresin und Glukose. $C_{54}H_{84}O_{24} = C_{48}H$
H_2O. — Starkes, narkotisches Gift.

Theveresin $C_{48}H_{70}O_{17} + 2H_2O$. Weifses, leicht zusammenklebendes
140°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem
geist, sehr wenig in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Lösli
gelber Farbe. Verhält sich gegen Vitriolöl wie Thevetin. Ist b
Starkes Gift.

sser entsteht ein grüner Niederschlag; kocht man mit Baryt, so entstehen Thujetinsäure.

n $C_{14}H_{14}O_8$. Gelb. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. sche Lösung wird durch Eisenchlorid tintenartig gefärbt; sie giebt mit Baryt- grünen und mit Bleisalzen einen rothen Niederschlag. Geht beim Kochen sser in Thujetinsäure über.

nsäure $C_{28}H_{22}O_{13}$. *Bildung.* Beim Kochen von Thujin oder Thujetin mit (KAWALIER). — Mikroskopische Nadeln; löslich in Alkohol, nicht in Wasser.

nin $C_{14}H_{12}O_7$. *Vorkommen.* Findet sich, in sehr kleiner Menge, in den en von Thuja occidentalis; scheint auch, unter Umständen, bei der Einwir- [Cl auf Thujin zu entstehen (KAWALIER). — Mikroskopische Nadeln. In schwer löslich; löslich in Weingeist. Die alkoholische Lösung färbt sich auf NH_3 grün.

hujigenin $C_{16}H_{14}O_8 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von it Acetylchlorid (KAWALIER). — Harzartig; leicht löslich in Alkohol.

in $C_{34}H_{56}O_{16}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Ipomoea Turpethum on, Malabar) (SPIRGATIS, *A.* 139, 41). — *Darstellung.* Die mit kaltem Wasser rzel wird getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Man destillirt die alkoholischen nd fällt den Rückstand mit Wasser. Das gefällte Harz wird mit Wasser und dann waschen und dann wiederholt in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. — äunlichgelbe Masse. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. Zerfällt beim Kochen ten Mineralsäuren in Glukose und Turpetholsäure. $C_{34}H_{56}O_{16} + 6H_2O = C_{16}H_{32}O_4$. Geht beim Erwärmen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien säure über. Die alkoholische Lösung des Turpethins wird durch Metallsalze

hinsäure $C_{34}H_{60}O_{18}$. *Darstellung.* Man erwärmt Turpethin mit Barytwasser den gelösten Baryt durch H_2SO_4 (SPIRGATIS). — Amorphe, gelbliche Masse. h in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Reagirt stark sauer. Wird Bleiessig gefällt. Die Salze sind amorph und fast alle leicht löslich. — (bei 100°). Gelblich, amorph; löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba(C_{34}H_{59}O_{18})_2$ leicht dem zweibasischen Salze.

holsäure $C_{16}H_{32}O_4$. *Bildung.* Siehe Turpethin (SPIRGATIS). — Mikrosko- n (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 87°. Geht bei längerem Erhitzen auf eine zähe, terpentinartige Masse $C_{16}H_{30}O_3$ über (Anhydrid?). Kaum löslich eicht in Alkohol, viel weniger in Aether. Nur die Alkalisalze sind in Wasser $Na.C_{16}H_{31}O_4$ (bei 100°). Seideglänzende, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer olutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Krystalle, schwer löslich in kochen- leichter in heißem, wässrigem Weingeist. — Ag.A. Amorpher, pulveriger

ester $C_{18}H_{36}O_4 = C_{16}H_{31}O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen einer mit Volumen Salzsäure (spec. Gew. = 1,128) vermischten, concentrirten Lösung von Alkohol (SPIRGATIS). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol). 72°. Leicht löslich in Weingeist und Aether.

in $C_{28}H_{42}O_8 + xH_2O$. *Vorkommen.* Ist, neben Urechitoxin, in den Blättern s suberecta enthalten (BOWREY, *J.* 1878, 974). Wird aus den Blättern durch mit Alkohol erhalten. Es krystallisirt in Nadeln, schmeckt intensiv bitter ehr giftig. Fast unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol, leichter löslich eißem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zu- spur eines Oxydationsmittels roth und endlich purpurfarben. Wird durch Säure gespalten.

toxin $C_{13}H_{20}O_5$. Krystallinisch, leichter löslich als Urechitin. Leicht ver- Schmeckt bitter; ist giftig. Wird durch Säuren gespalten in Zucker und 1.

in $C_{18}H_{20}O_{10} + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In den Früchten einer Simarubee divia) (TANRET, *Bl.* 35, 104). — *Darstellung.* Man erschöpft die Früchte mit 70%, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit $CHCl_3$. Die ung wird verdunstet und der Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Prismen. Schmilzt unter Färbung bei 230°. Spec. Gew. = 1,46. Inaktiv. ußert bitter. Löslich bei 15° in 600 Thln. Wasser, 60 Thln. Alkohol (von Thln. absoluten Alkohols; in 30 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in slich in Aether. Wird von Tannin und ammoniakalischer Bleiacetatlösung t aber von Bleiessig. Sehr leicht zersetzbar durch Alkalien, unter Abschei-

dung eines nicht gährungsfähigen Zuckers (?), der rechtsdrehend ist und FEHLING'
Lösung reducirt.

86. Rother Farbstoff der **Weichselkirschen** (Cerasus acida *Borkh.*) $C_{27}H_{44}O_{15}$ (
LEDER, *J.* 1870, 879). *Darstellung.* Der Kirschensaft wird mit Bleiessig, unter Zus
Alkohol, gefällt und der Niederschlag durch H_2SO_4 zerlegt. — Wird durch HCl oder
in ein Kohlehydrat und einen rothen Farbstoff gespalten, der beim Schmelzen mi
viel Essigsäure liefert.

87. Xanthorhamnin (α-Rhamnegin) $C_{48}H_{66}O_{29} + xH_2O$. *Vorkommen.* In den
beeren — Avignonkörner, graines de Perse — die Früchte von Ramnus infectoria
Rh. tinctoria (KANE, *Berz. Jahresb.* 24, 505; GELATLY, *J.* 1858, 474; SCHÜTZENB
J. 1868, 774). — *Darstellung.* Man kocht die zerstoßenen Gelbbeeren 10 Stunden la
dem dreifachen Gewicht Weingeist (von 85%), filtrirt heiß und presst den Filtrirrü
aus. Die erhaltenen alkoholischen Lösungen lässt man stehen und gießt sie wiederholt v
sich abscheidenden, braunen Harze ab, bis gelbe, blumenkohlartige Ausscheidungen e
Diese werden abfiltrirt, abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 12
(LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 307). — Krystallisirt aus Alkohol in goldgelben,
kopischen Nadeln mit 2 Mol. Krystallalkohol $C_{48}H_{66}O_{29}.2C_2H_6O$. Bei 120° blei
alkoholfreie Substanz zurück. Scheidet sich aus wässriger Lösung harzig ab;
man aber die concentrirte wässrige Lösung mit Alkohol und dann mit Aeth
krystallisirt es bei freiwilligem Verdunsten in Nadeln. Zerfließt fast in Wasser,
löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$. Reducirt beim Erwärmen
lösung (mit Spiegelbildung) und FEHLING'sche Lösung. Bleizucker bewirkt erst
satz von NH_3 einen Niederschlag. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelbraune F
Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Isodulcit und Rhamnetin. C_{48}
$+ 5H_2O = 4C_6H_{14}O_6 + 2C_{12}H_{10}O_5$ (LIEBERMANN, HÖRMANN). Auch beim Erhitz
130—150° tritt theilweise Spaltung in Zucker und Rhamnetin ein. Färbt gebeizte
nur sehr schwach; das Färbende in den Gelbbeeren ist das Rhamnetin. — $K_4.C_{48}$
Gelber Niederschlag; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (L., H.). — $Pb_2.C_{48}$
Gelber Niederschlag (GELATLY).

Acetylxanthorhamnin $C_{72}H_{90}O_{41} = C_{48}H_{54}(C_2H_3O)_{12}O_{29}$. *Darstellung.* Au
thorhamnin und Essigsäureanhydrid bei 140° (SCHÜTZENBERGER). — Krystallisirt schw
löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Rhamnetin $C_{12}H_{10}O_5$. *Darstellung.* Man erhitzt 1—2 Stunden lang eine Lös
100 g Xanthorhamnin in 700 g H_2O mit einem Gemisch aus 30 g H_2SO_4 und 60
(LIEBERMANN, HÖRMANN). — Intensiv citronengelbes Pulver, krystallisirt am best
Phenol, in welchem es in der Wärme reichlich löslich ist. Spurenweise löslich in
dem Wasser, sehr wenig löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Leicht löslich in
mit gelber Farbe. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen, Silberlösung sofo
in der Kälte. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braungrüne F
Bleiacetat bewirkt darin eine orangefarbene, Kalk- und Barytwasser rothbraune Fäl
Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Schmelzen mit Kali
glucin und Protokatechusäure (SMORAWSKI, *B.* 12, 1595). Färbt mit Thonerde
Zeuge glänzend canariengelb, und mit Eisensalz gebeizte Zeuge schwarz.

Dimethylrhamnetin $C_{14}H_{14}O_5 = C_{12}H_8(CH_3)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Erhit
Xanthorhamninkalium mit methylschwefelsaurem Kalium und Holzgeist auf 120° (LIEB
HÖRMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°.

Diacetylrhamnetin $C_{16}H_{14}O_7 = C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Au
von 1 Thl. Rhamnetin mit 3—4 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. entwässertem
acetat (L., H.). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 183—185°. Leicht löslich
essig, schwerer in Alkohol.

Dipropionylrhamnetin $C_{18}H_{18}O_7 = C_{12}H_8(C_3H_5O)_2O_5$. Nadeln (aus A
Schmelzp.: 158—162° (L., H.).

Dibenzoylrhamnetin $C_{26}H_{18}O_7 = C_{12}H_8(C_7H_5O)_2O_5$. *Darstellung.* Aus Rhamn
Benzoësäureanhydrid bei 150° (L., H.). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Sc
210—212°.

Dibromrhamnetin $C_{12}H_8Br_2O_5$. *Darstellung.* Man übergießt 10 Thle.
vertheiltes Rhamnetin, unter Abkühlen, mit 14 Thln. Brom (LIEBERMANN, HÖRM
Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Benzol, leicht löslich in heißem Alko
Eisessig.

Diacetyldibromrhamnetin $C_{16}H_{12}Br_2O_7 = C_{12}H_6Br_2(C_2H_3O)_2O_5$. Glänzende
(aus Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Leicht löslich in kochendem Alkohol (L.,

Rhamnin. In den Gelbbeeren ist, außer dem Xanthorhamnin, noch ein
Glukosid (β-Rhamnegin, nach SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 776) enthalten, das wal

... sehr leicht zersetzbar ist. Zieht man Gelbbeeren mit Wasser von 30—40° aus und ...t den filtrirten, wässrigen Auszug stehen, so scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das ... Alkohol und Eisessig viel löslicher ist als Rhamnetin (LIEBERMANN, HÖRMANN). ...es Pulver nennt LEFORT (*J.* 1866, 650; 1868, 776) Rhamnin, SCHÜTZENBERGER ...Rhamnetin. Es ist nicht isomer mit Rhamnetin.

... **Xylosteïn.** *Vorkommen.* In den Beeren von Lonicera Xylosteum (HÜBSCHMANN, ..., *J.* 1856, 691). — Krystallisirt.

... **Zuckervanillinsäure** $C_{14}H_{18}O_9 + H_2O = COH.(CH.OH)_4.CH_2.O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H$ + H_2O. *Bildung.* Bei der Oxydation von Coniferin mit Kaliumpermanganatlösung (TIEMANN. REIMER, *B.* 8, 515). — Sehr feine, prismatische Krystalle, welche bei 100° ... Krystallwasser verlieren und dann bei 210—212° schmelzen. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in kaltem, löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Aether. Geruchlos. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt durch Emulsin oder beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glukose und Vanillinsäure $C_8H_8O_4$. Auch beim Erhitzen über ...en Schmelzpunkt wird Vanillinsäure gebildet. Die Salze sind, bis auf das Bleisalz, ...cht löslich in Wasser.

Tetracetylzuckervanillinsäure $C_{22}H_{26}O_{13} = C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_4O_9$. *Darstellung.* Aus Zuckervanillinsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1141). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 181—182°. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Aether.

CCXXVIII. Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

1. Absinthiin $C_{20}H_{28}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* Im Wermuthkraut (von Artemisia Absinthium) (KROMAYER, *J.* 1861, 745). — *Darstellung.* Man zieht Wermuthkraut wiederholt mit heifsem Wasser aus, behandelt die wässrigen Auszüge mit frisch ausgeglühter Thierkohle und entzieht der Kohle das Absinthiin durch Alkohol. Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt, mit Bleiessig gefällt und das Filtrat durch H_2S entbleit. Es liefert dann beim Verdunsten unreines Absinthiin, das man in Alkohol löst und durch Gerbsäure fällt. Den Niederschlag zerlegt man durch PbO. — Gelbliche, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 120—125°. Schmeckt intensiv bitter, wermuthartig. Löst sich in Vitriolöl zu einer bräunlichen, dann grünlichblauen Flüssigkeit. Scheidet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ein Harz ab. Löslich in Alkalien mit braunrother Farbe. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Gerbsäure einen pflasterartigen Niederschlag.

2. Agaricin. *Vorkommen.* Im Fliegenschwamme (Agaricus albus) (SCHOONBROODT, *J.* 1864, 613). Wird dem Fliegenschwamm durch Alkohol entzogen. — Krystallinisches Pulver. Unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zersetzt sich, beim Kochen mit Säuren, unter Bildung von Zucker (?).

In Agaricus atrotomentosus (der sich im Herbste in Tannenwaldungen, besonders an alten Strünken findet) ist ein **chinonartiger Körper** $C_{11}H_8O_4$ enthalten (THÖRNER, *B.* 11, 533). — *Darstellung.* Der getrocknete Schwamm wird mit Aether ausgekocht, der Aether verdunstet, der Rückstand in Alkali gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann durch HCl gefällt. — Dunkelbraune, metallglänzende Blättchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, Ligroïn, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig mit weinrother Farbe. Löst sich in Alkalien mit schmutziggelber Farbe, unlöslich in Kalk- und Barytwasser. Absorptionsspektrum der rothen alkoholischen Lösung und der mit einer Spur NH_3 versetzten Lösung: THÖRNER, *B.* 12, 1630. Schmilzt unter Verkohlung oberhalb 360°. Wird von Oxydationsmitteln (CrO_3, $KMnO_4$, conc. Salpetersäure) total verbrannt; mit verdünnter Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Pikrinsäure und eine kleine Menge eines Nitrokörpers. Mit $NaHSO_3$ entsteht bei 150—160° ein in braunschwarzen Nadeln krystallisirendes Reduktionsprodukt. Zink und Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure liefern ein gelbgraues, krystallinisches Reduktionsprodukt, das sehr leicht — schon durch längeres Kochen mit Alkohol — wieder in den ursprünglichen Körper übergeht. Mit Zn und HCl entsteht daneben ein farbloser, in Alkohol leicht löslicher Körper, der aus Aether in Nadeln krystallisirt, bei 162—164° schmilzt, sich aber nicht wieder in die Stammsubstanz $C_{11}H_8O_4$ umwandeln läfst. — Verbindet sich mit Basen. — Das Ammoniaksalz ist ein krystallinisches, schmutzig

Sie verdankt ihre Undurchsichtigkeit dem gröfsern Gehalte an krysta
Aloë wird auch zum Färben benutzt, indem man sie durch Kochen
in Chrysamminsäure u. s. w. überführt. — Nachweis von Aloë in I
BORNTRÄGER, *Fr.* 19, 165; DRAGENDORFF, LENZ, *Fr.* 21, 226. — *D*
Leber-Aloë wird in 2 Thln. Wasser von 90—95° gelöst und die abgegossene
lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene Aloïn löst man in 2 Thln. Wasse
wieder stehen und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Alkohol um. — Bar
$1^3/_4$ Thln. Wasser von 90—95° gelöst und der Lösung, nach dem Erkalt
zugegeben (ORLOWSKI, *Fr.* 5, 309). — Kleine, blass schwefelgelbe, prism
Alkohol). Hält, nach dem Trocknen im Vacuum, $^1/_2$ Molekül Wasser, da
Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Schmeckt anfangs süfs
bitter. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, viel leichter in der V
löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien zu orangegelben Lösungen,
durch Sauerstoffabsorption, dunkler werden. Giebt nur mit Bleiessig eine
schlag. Sehr leicht veränderlich; zersetzt sich schon beim Kochen mit V
liefert bei der Destillation mit Aetzkalk: Xylolalkohol $C_8H_{10}O$, Aceton
stoffe (REMBOLD, *A.* 138, 186). Beim Schmelzen von Socotrina-
werden Orcin, p-Oxybenzoësäure (HLASIWETZ, *A.* 134, 287) und Alc
gebildet. Aloë liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäur
$C_9H_8O_3$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë entsteht zur
säure $C_7H_3NO_6$ (bildet braune, nicht krystallisirbare Salze), dan
$C_7H_2N_2O_5$ (krystallinisches, orangegelbes Pulver, wenig löslich in ka
zuletzt Chrysamminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$, Oxalsäure und Pikrinsäure (
330). Das krystallisirte Aloïn liefert beim Glühen mit Zinkstaub A
LIEBERMANN, *B.* 1, 105). Chlor und Brom wirken auf Aloïn substitui
leiten von Chlor in eine alkoholische (Cap-) Aloëlösung wird Chloran
(FINCKH, *A.* 134, 241).

Trichloraloïn $C_{17}H_{15}Cl_3O_7 + xH_2O$. *Darstellung.* Durch Eint
von Aloïn in rauchender Salzsäure in ein Gemisch von $KClO_3$ und r
(GROVES, *Z.* 1871, 700). — Glänzende, gelbe Prismen (aus Alkohol). I
frei. Sehr leicht löslich in NH_3. Beständiger als Aloïn. Liefert bei
HNO_3 Oxalsäure und Pikrinsäure, aber weder Chysamminsäure, noch

Tribromaloïn $C_{17}H_{15}Br_3O_7$. Glänzende, gelbe Nadeln (aus Al
Wasser und Alkohol weniger löslich als Aloïn, sehr leicht löslich in
(STENHOUSE, *A.* 77, 212).

Aloëtinsäure (Tetranitroanthrachinon) $C_7H_2N_2O_5 + {}^1/_2H_2O$ =
H_2O (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Aloë mit Salpetersäure (

säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich; die übrigen Salze sind schwer oder unlöslich.

Salze: FINCKH. — $Ba(C_7HN_2O_5)_2$ (bei 120°). Warzige Krusten; in kaltem Wasser weniger löslich als das Kaliumsalz. (Das Kaliumsalz krystallisirt schwer.) — Ag.Ä. Schwarzrothes Pulver, unlöslich in Wasser.

Reduktionsprodukt $C_{14}H_8N_2O_7$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Digeriren von Aloëtin mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von K_2S oder $(NH_4)_2S$ (FINCKH). — Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe.

Barbaloïn $C_{16}H_{18}O_7$. Während nach STENHOUSE in der Barbadoes-Aloë das Aloïn $C_{17}H_{18}O_7$ vorkommt, giebt TILDEN (*B.* 8, 1600) dem Aloïn aus Barbadoes-Aloë (Zanzibar-Varietät) die Formel $C_{16}H_{18}O_7$, welche auch SCHMIDT (*J.* 1876, 873; vrgl. *B.* 8, 1275) bestätigt fand. — Zur Darstellung von Barbaloïn kocht man die Aloë mit 7—8 Thln. Wasser, das mit HCl schwach angesäuert ist, lässt 24 Stunden stehen und dampft dann zum Syrup ein (TILDEN, *J.* 1872, 481). — Das Barbaloïn hält wechselnde Mengen Krystallwasser. Es liefert mit Salpetersäure Chrysamminsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub wird eine sehr kleine Menge Methylanthracen gebildet. Chlor erzeugt Trichloraloïn. Mit Bromwasser wird in gelben Nadeln krystallisirendes Tribromaloïn erhalten (S.).

Cap-Aloë. Nach KOSSMANN (*J.* 1863, 596) soll der in Wasser und Alkohol lösliche Antheil der Cap-Aloë der Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$ entsprechen. Der lösliche Antheil soll beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und zwei harzige Säuren $C_{15}H_{16}O_7$ und $C_{20}H_{34}O_{15}$ zerfallen. Auch der unlösliche Antheil soll ein Glukosid sein (?).

Nataloïn $C_{25}H_{28}O_{11}$. *Vorkommen.* In der Natal-Aloë (FLÜCKIGER, *Bl.* 17, 328; TILDEN, *Bl.* 18, 182). — Wasserfreie Krystalle. Fängt bei 160° an sich zu zersetzen. Die Lösung in Vitriolöl nimmt auf Zusatz einer Spur Salpeter eine grüne Färbung an, die bald roth und dann blau wird. (Charakteristisch; Unterschied der Natalaloë von anderen Aloëarten). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure, aber keine Chrysamminsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden β-Orcin und p-Oxybenzoësäure gebildet (T.).

Hexacetylnatalaloïn $C_{37}H_{40}O_{17} = C_{25}H_{22}(C_2H_3O)_6O_{11}$. *Darstellung.* Aus Nataloïn und Acetylchlorid (TILDEN). — Rhombische Tafeln.

Socotrinaloïn $C_{15}H_{16}O_7$. *Vorkommen.* In der Socotrinaaloë (SOMMARUGA, *J.* 1874, 899). Daneben ist eine kleine Menge (2%) des gewöhnlichen Aloïns $C_{17}H_{18}O_7$ darin enthalten (CZUMPELIK, *J.* 1865, 572). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Aloëtinsäure, Chrysamminsäure und Oxalsäure. Mit Chromsäuregemisch wird Aloëxantin gebildet.

Aloëxantin $C_{15}H_{10}O_6$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Barbaloïn oder Socotrinaloïn mit Chromsäuregemisch (TILDEN, *J.* 1877, 908). Der erhaltene Niederschlag wird aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt und dann sublimirt. — Orangefarbene Nadeln und Körner (aus Essigäther). Schmilzt theilweise bei 260—265°. Leicht löslich in Wasser, und daraus durch Säuren fällbar. Kaum löslich in CS_2 und $CHCl_3$, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in Essigsäure und Essigäther. Löst sich in Aetznatron mit hellkirschrother Farbe, die Lösung zeigt keine Absorptionslinien. Löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure unter Bildung von Aloëtinsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali eine blaue Masse. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Methylanthracen gebildet.

Acetylaloëxantin $C_{17}H_{12}O_7 = C_{15}H_9(C_2H_3O)O_6$. *Bildung.* Aus Aloëxantin und Essigsäureanhydrid. — Gleicht dem Aloëxantin.

4. Anemonin $C_{15}H_{12}O_6$. *Vorkommen.* In dem Kraute von Anemone pulsatilla, An. pratensis und An. nemorosa; wird durch Destillation des frischen Krautes von An. pulsatilla mit Wasser gewonnen (LOEWIG, WEIDMANN, *A.* 32, 278; FEHLING, *A.* 38, 278). — Rhombische Krystalle (FRANKENHEIM, *J.* 1850, 509). Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem; sehr wenig löslich in kochendem Aether oder Wasser. Zersetzt sich von 150° an, ohne sich zu verflüchtigen. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe, dabei in Anemonsäure übergehend. Zersetzt sich beim Behandeln mit conc. Salzsäure. — $PbO.C_{15}H_{12}O_6$. Wird durch Kochen von Anemonin mit Bleioxyd erhalten (FEHLING). Löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, aber nicht in Alkohol.

Anemonsäure $C_{15}H_{14}O_7$ (?). Wird am leichtesten erhalten durch Auflösen von Anemonin in warmem Barytwasser. Aus der mit CO_2 behandelten Flüssigkeit fällt Bleizucker ein hellgelbes Salz $Pb_2.C_{15}H_{10}O_7$ (?) (FEHLING).

5. Apiol (Petersiliencampher) $C_{12}H_{14}O_4$. *Vorkommen.* In den Petersiliensamen (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 301; GERICHTEN, *B.* 9, 1477). — *Darstellung.* Verflüchtigt sich bei der Destillation des Samens mit Wasser. Oder: man zieht die Samen mit Alkohol aus,

destillirt den Alkohol ab und behandelt den Rückstand mit Aether, wobei Apiol in l geht (GERICHTEN). — Sehr lange Nadeln von schwachem Petersiliengeruche. Schm 30°; Siedep.: 300°. Spec. Gew. = 1,015. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in A und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Liefert mit Salpetersäure säure. Natrium und wässrige Kalilauge sind ohne Einwirkung. Bei längerem l mit alkoholischem Kali entstehen zwei krystallisirte Körper, die sich nicht in Wasser leicht in Alkohol und Aether lösen. Der eine bildet perlmutterglänzende, rhom Blättchen; Schmelzp.: 53,5°; wird von wässriger Kalilauge nicht angegriffen. Der bildet diamantglänzende, lange, gelbe Nadeln; Schmelzp.: 114°; löst sich allmä kochender Kalilauge mit purpurrother Farbe.

6. Arnicin $C_{20}H_{30}O_4$. *Vorkommen.* Im Kraut und den Blüthen von Arnica (WALZ, *J.* 1860, 544); in kleiner Menge auch in den Wurzeln dieser Pflanze (V 1861, 753). — Goldgelbe Masse. Leicht löslich in Alkalien. Ist vielleicht ein (— Nach PAVESI (*J.* 1859, 584) ist das Arnicin ein dunkelgelbes, zähes Harz von Geschmacke. Es ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol und Ae

7. Asaron $C_{20}H_{26}O_5$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Asarum europaeum (G — *Darstellung.* Man destillirt die Wurzel mit Wasser (SCHMIDT, *A.* 53, 156). kline Krystalle. Nicht unzersetzt flüchtig; wandelt sich beim Erhitzen, auch längerem Kochen mit Alkohol, in ein rothes Harz um. Liefert bei der Oxy HNO_3 Oxalsäure, und mit Chromsäuregemisch ein rothes Harz.

8. Asclepion $C_{20}H_{34}O_3$. *Vorkommen.* Im Milchsafte von Asclepias syriaca 69, 125). — *Darstellung.* Man schneidet die Pflanzen zur Zeit der Blüthe dicht Boden ab, sammelt den ausfließenden Saft, bringt ihn durch Erhitzen zum Gerinne zieht dem Coagulum das Asaron durch Aether. — Blumenkohlähnliche Krystallmasse. G los. Unlöslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in Aether. Schmelzp.: 10 beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Nicht flüchtig.

9. Athamantin $C_{24}H_{30}O_7$. *Vorkommen.* In der Wurzel und den halbreif von Athamanta Oroselinum *L.* (SCHNEDERMANN, WINCKLER, *A.* 51, 315; G 110, 359). — *Darstellung.* Man zieht die Wurzel oder Samen mit 3 Thln. Wei 80%) bei 50—60° aus, verdunstet den Auszug zur Trockne und behandelt den Rü Aether. Das aus dem Aether geschiedene Athamantin wird wiederholt aus wässrig umkrystallisirt. — Wavellitähnliche Krystallgruppen. Unlöslich in Wasser, sehr lich in schwachem Alkohol und in Aether. Schmelzp.: 79°. Nicht unzersetz entwickelt beim Erhitzen Valeriansäure. Absorbirt direkt Salzsäuregas und Bildung von krystallisirten, sehr unbeständigen Verbindungen, die beim Erwä setzt werden, unter Bildung von Oroselon und Valeriansäure. Beim Erwärmen rigen Säuren und mit Kalilauge tritt dieselbe Spaltung ein. $C_{24}H_{30}O_7 + H_2O =$ $+ 2C_5H_{10}O_2$. — $C_{24}H_{30}O_7.2HCl$. Krystallpulver (S., W.).

Chlorathamantin $C_{24}H_{29}ClO_7$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer al Athamantinlösung mit Chlorwasser (GEYGER). — Gelbes Harz.

Trinitroathamantin $C_{24}H_{27}N_3O_{13} = C_{24}H_{27}(NO_2)_3O_7$. *Darstellung.* Dur von Athamantin in kalter, rauchender Salpetersäure (GEYGER). — Amorph. Leicht Alkohol, Aether und NH_3.

Oroselon $C_{14}H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Athamantin m (SCHNEDERMANN, WINCKLER, *A.* 51, 321). Beim Erwärmen von Peucedanin C_{16} Säuren (HLASIWETZ, WEIDEL, *A.* 174, 70). $C_{16}H_{16}O_4 + 2HCl = C_{14}H_{12}O_4$ + Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali zerfällt Peucedanin in Oroselon (WAGN 639) und Ameisensäure (HEUT, *A.* 176, 73).

Es ist noch nicht sicher festgestellt, dass das Oroselon aus Peucedanin aus Athamantin identisch ist. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich au aus Peucedanin. — Aeußerst feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (H.), W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Aether und Benzol, etwas CS_2, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid ni und durch Bleizucker nicht gefällt. Löst sich, beim Erwärmen, in verdünnte mit gelber Farbe; schwerer in NH_3. Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl, hat eine charakteristische blaugrüne Fluorescenz. Lässt sich im Wasserstoffstr nur geringer Zersetzung, sublimiren. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Re Essigsäure. $C_{14}H_{12}O_4 + 2H_2O = 2C_6H_6O_2 + C_2H_4O_2$.

Acetyloroselon $C_{16}H_{14}O_5 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_4$. *Darstellung.* Durch E Oroselon mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (HLASIWETZ, WEIDEL). — Feine, klei (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°.

Isovaleryloroselon $C_{19}H_{20}O_5 = C_{14}H_{11}(C_5H_9O)O_4$. Krystalle (aus Alkohol). 95—97°. Zerfällt beim Erwärmen im Salzsäurestrome in Oroselon und Isoval

Baphiin $C_{12}H_{10}O_4$. *Vorkommen.* Im Holze von Baphia nitida (ANDERSON, *J.* ..., 896). — Blätter. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in CS_2 und Benzol, ...lich in Wasser. Geht durch Kochen mit wässriger Kalilauge in unlösliches **Baphi**... $(C_4H_4O)x$ über; führt man das Kochen bei Luftabschluss aus, so entstehen Baphi..., **Baphiniton** $C_{26}H_{26}O_6$ und ein bei 164,1° schmelzender Körper. Beim Kochen ...alkoholischer Kalilauge wird **Baphiasäure** $C_{24}H_{22}O_{10}$ (?) gebildet, die sich leicht in ...ohol und Aether löst.

Betulin $C_{36}H_{60}O_3$. *Vorkommen.* In der Birkenrinde (LOWITZ, *Crell's Annalen* 2, ...; HÜNEFELD, *J. pr.* 7, 53; HESS, *A.* 29, 135; MASON, *Berz. Jahresb.* 12, 242; ...HELIN, HOFSTETTER, *A.* 51, 79). — *Darstellung.* Die äufsere, helle Birkenrinde wird ... Auskochen mit Wasser von Gerbstoff u. s. w. befreit, dann getrocknet und wiederholt mit ...ohol ausgekocht. Man destillirt den Alkohol ab und krystallisirt das ausgeschiedene Betulin ...mal aus $CHCl_3$ und dann aus Alkohol um. — Oder man löst das rohe Betulin in warmer ...holischer Kalilauge und reinigt es noch einmal durch Umkrystallisiren aus Alkohol ...YLEZINSKY, *Nachrichten vom technologischen Institut in St. Petersburg,* 1877, 351). — Krys...büschel aus glänzenden, feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 251—252° (W.), 258° ...) (HAUSMANN, *A.* 182, 369). Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in langen ...adeln. Bei starkem Erhitzen entwickelt es nach Juchten riechende Dämpfe. Löslich ... 148,5 Thln. kaltem und in 23,4 Thln. siedendem Alkohol (von 98%), in 250,5 Thln. ...ltem und in 32,5 Thln. siedendem Aether, in 20 Thln. siedendem Chloroform, in 417 ...hln. kaltem und in 32,3 Thln. siedendem Benzol (H.). Es lösen bei 15° 100 ccm Chloro...m 1,38 g, 100 ccm Aether 0,65 g und 100 ccm Alkohol (von 90%) 0,38 g Betulin (W.). ...löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroïn, fast gar nicht in CS_2; leicht löslich ... Essigäther und in heifsem Eisessig. Das bei 100° getrocknete Betulin geht bei 120 ... 130° in das Anhydrid $C_{36}H_{58}O_2$ über (W.). Betulin wird beim Kochen mit Kali...uge nicht verändert; Natriumamalgam ist darauf ohne Wirkung. Bei der trocknen Destil...tion entstehen Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt von 160° bis oberhalb 300° steigt. ... absorbiren an der Luft Sauerstoff und verharzen; sie entsprechen der Formel $(C_{10}H_{16})x$, ... sehr nahe übereinstimmt mit der Formel $C_{36}H_{54} = C_{36}H_{60}O_3 - 3H_2O$ (W.). Bei der Destillation von Betulin mit P_2O_5 entstehen bei 140° bis über 300° siedende Oele, von denen ...er bei 245—250° übergehende Antheil der Formel $C_{11}H_{18}$ entspricht (PATERNÒ, SPICA, ... 11, 153). Auch beim Behandeln mit P_2S_5 resultirt ein Gemisch von Kohlenwasser...stoffen; das Hauptprodukt siedet bei 250—255° und entspricht vielleicht der Formel ...H_{18} (FRANCHIMONT, *B.* 12, 8). Von Salpetersäure wird Betulin zu Betulinamarsäure ...oxydirt, von CrO_3 zu Betulinsäure.

Diacetat $C_{40}H_{64}O_5 = C_{36}H_{58}(C_2H_3O)_2O_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Betulin mit Essigsäureanhydrid auf 125° (HAUSMANN; WYLEZINSKY). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 217° (H.). Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Betulin und Essigsäure.

Betulinamarsäure $C_{36}H_{52}O_{16}$. *Darstellung.* Man löst Betulin in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) und verdunstet die Lösung zur Trockne (HAUSMANN). — Scheidet sich aus der Lösung in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) krystallinisch ab. Sehr schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Erhitzen auf 110° in das **Anhydrid** $C_{36}H_{46}O_{14}$ über, welches der Säure ähnelt und bei 181° schmilzt. — $K_4.C_{36}H_{40}O_{12}$. *Darstellung.* Man verdampft die Lösung von Betulinamarsäure in K_2CO_3 zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol (von 95%) aus. — Gelbbraune, hygroskopische Masse. Mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ giebt es gelblichweifse Niederschläge: $Ca_2.C_{36}H_{40}O_{12} + Ba_2.C_{36}H_{40}O_{12}$. — Durch Behandeln von Betulinamarsäure mit $CaCO_3$ und Wasser und beim Verdampfen der Lösung scheidet sich ein flockiges Salz $Ca_2.C_{36}H_{48}O_{16}$ ab. — Aus einer alkoholischen Betulinamarsäurelösung wird durch alkoholisches Bleiacetat ein gelblichweifser Niederschlag $Pb_2.C_{36}H_{48}O_{16}$ gefällt. — $Cu_2.C_{36}H_{48}O_{16}$. Grüner Niederschlag.

Aethylester $C_{44}H_{68}O_{14} = C_{36}H_{48}O_{16}(C_2H_5)_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der Säure mit Alkohol und HCl auf 120° (H.). — Hellbraune Masse. Schmelzp.: 117°. Löslich in Alkalien.

Betulinsäure $C_{36}H_{54}O_6$. *Darstellung.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eisessigsaure Betulinlösung (HAUSMANN). — Weifses Pulver. Schmelzp.: 195°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Pb_3(C_{36}H_{51}O_6)_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat.

12. Calycin $C_{18}H_{12}O_5$. *Vorkommen.* In der auf Birken, Eichen, Kiefern u. s. w. wachsenden, gelben Flechte Calycium chrysocephalum (HESSE, *B.* 13, 1816). Wird aus der Flechte durch Auskochen mit Ligroïn gewonnen. — Rothgelbe Prismen. Schmelzp.: 240°. Sublimirt unverändert. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn, Aether, Alkohol, Eisessig,

pulverisirte Canthariden mit 1/8 Thl. gebrannter Magnesia zum Brei an, dei zur Trockne bringt. Den Rückstand übersättigt man mit verd. Schwefelsäı Aether aus. Der Aether wird verdunstet und das zurückgebliebene Canthari und aus $CHCl_3$ oder Alkohol umkrystallisirt (BLUHM). — Rhombische *J.* 1850, 755). Schmelzp.: 218° (corr.) (PICCARD, *B.* 10, 1504); Dam (PICCARD). Unlöslich in Wasser. Es lösen bei 18° 100 Thle. Alkohol 100 Thle. CS_2 — 0,06 Thle.; 100 Thle. Aether — 0,11 Thle.; 100 Thle.] 100 Thle. $CHCl_3$ — 1,20 Thle. Cantharidin (BLUHM). Zieht auf dei längerem Kochen mit Alkalien geht das Cantharidin, unter Wasseraufı ridinsäure $C_{10}H_{14}O_5$ über. Erhitzt man das cantharidinsaure Alkali mi weichen Cantharen C_8H_{12}, o-Xylol und acetonartige Körper (PICCARD, *B.* setzen der cantharidinsauren Salze mit Säuren scheidet sich wieder Caı Erhitzen mit P_2S_5 liefert Cantharidin glatt o-Xylol. $C_{10}H_{12}O_4 = C_8$ H_2O. Von HJ wird Cantharidin in Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$ umgeı entsteht ein jodhaltiger Körper $C_{10}H_{13}J_2O_3$.

Cantharidinsaure Salze: MASING, DRAGENDORFF, *Z.* 1868, 3(*Darstellung.* Durch Verdampfen einer Lösung von Cantharidin in NH_3 *J.* 1872, 841). — $(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. — Cd $Cu.C_{10}H_{12}O_5 + K_2.C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Wird durch Versetzen des Kaliumsı in kleinen, blauen Krystallen erhalten. — $Ag_2.C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Die von DORFF früher (*Z.* 1867, 464) beschriebenen Salze haben wahrscheinlich m beigemengt enhalten.

Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt Cantharidin ı (spec. Gew. = 1,7—1,9) im Rohr auf 100°, so dass noch etwas Cantharidiı Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand in NH_3 gelöst, die Lös säuert, mit etwas Bleiacetat versetzt und mit H_2S behandelt. Man filtri ein und wäscht die auskrystallisirte Cantharsäure mit Benzol. Sie wird da Schwefelblei, Thierkohle und Benzol gereinigt (PICCARD, *B.* 10, 1505; 1 orthorhombische Krystalle (bei langsamem Verdunsten der wässrigen I 278° (cor.). Löslich in 120 Thln. kalten und in 12 Thln. siedenden Wı löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether, CS_2, Benzol. Wirkt Zerfällt beim Glühen mit CaO in CO_2 und Cantharen. $C_{10}H_{12}O_4 = 2$ Erhitzen des Baryumsalzes für sich entweichen CO_2, Cantharen uı Rückstande bleiben Buttersäure und Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$. — Starke, ‹ $K.C_{10}H_{11}O_4$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + xH_2O$. Krystallisirt aus essigsäı langen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, blaue, schwerlösliche Nadelı

Der **Aethylester** siedet unzersetzt bei etwa 300° (P.).

...säure, eine fast unlösliche, krystallinische Säure und ein Oel. Chlor wirkt substituirend. ...verbindet sich mit Metalloxyden.

... **Cardol** $C_{21}H_{30}O_2$. *Vorkommen.* In dem Pericarpium der Früchte von Anacardium occidentale (STAEDELER, *A.* 63, 141). — *Darstellung.* Man befreit Anacardiumnüsse von ... Kernen und zieht die Fruchthüllen mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt, der ...stand mit Wasser gewaschen und dann, nach dem Lösen in 15—20 Thln. Alkohol, mit ... gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, wobei Anacardsäure abgeschieden wird, und Cardol in ... bleibt. — Farbloses Oel; spec. Gew. = 0,978 bei 23°. Unlöslich in Wasser, leicht ... in Alkohol und Aether. Neutral. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in ...triolöl mit intensiv rother Farbe. Wirkt blasenziehend. — $Pb(C_2H_3O_2).C_{21}H_{29}O_2.PbO$. ...stellung. Durch Fällen einer alkoholischen Cardollösung mit Bleiessig.

... **Carotin** $C_{18}H_{24}O$. *Vorkommen.* In der rothen Mohrrübenwurzel (Daucus carota) (WACKENRODER, *Berz. Jahresb.* 12, 277; ZEISE, *A.* 62, 380). — *Darstellung.* Die zer...benen Mohrrüben werden ausgepresst, der Rückstand mit Wasser angerührt und wieder ge... und die erhaltenen Flüssigkeiten mit verd. Schwefelsäure und etwas Gallustinktur gefällt. ...n Niederschlag presst man aus, kocht ihn sechs- bis siebenmal mit dem 5—6fachen Volumen Alkohol ...on 80%) (wodurch Hydrocarotin ausgezogen wird), trocknet und behandelt ihn mit CS_2. Der Schwefelkohlenstoff wird größtentheils abdestillirt und zum Rückstande das gleiche Volumen absoluten Alkohols gesetzt. Dadurch fällt Carotin aus, das man mit heißem Alkohol (von 80%) ...wäscht (HUSEMANN, *A.* 117, 202). — Rothbraune, goldgrün glänzende, quadratische Krystalle. Schmelzp.: 167,8°. Leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwer in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Riecht in der Wärme stark nach Veilchenwurzel. Wird an der Sonne sehr bald farblos, ist dann amorph, in Benzol und CS_2 sehr schwer löslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Carotin löst sich langsam in Vitriolöl mit purpurblauer Farbe; aus der Lösung wird durch Wasser amorphes Carotin in grünen Flocken gefällt, das sich, wie das krystallisirte, in CS_2 mit dunkelrother Farbe löst. Wird in alkoholischer Lösung durch Metallsalze nicht gefällt. Färbt sich durch Schwefligsäuregas dunkel indigblau.

Tetrachlorcarotin $C_{18}H_{20}Cl_4O$. *Darstellung.* Durch Ueberleiten von trocknem Chlorgase über Carotin (HUSEMANN). — Farbloses Pulver, leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol und in kochendem Alkohol. Schmelzp.: 120°.

Hydrocarotin $C_{18}H_{30}O$. *Vorkommen.* Findet sich in sehr kleiner Menge in der Möhre (HUSEMANN, *A.* 117, 206); in der Angelikawurzel (BRIMMER, *A.* 180, 272). — *Darstellung.* Siehe Carotin. Das aus den alkoholischen Auszügen der Möhre sich ausscheidende Hydrocarotin wird aus Alkohol (von 80%) umkrystallisirt. — Monokline Blätter. Schmilzt bei 126,5° und bleibt nach dem Erstarren amorph. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, sehr leicht in CS_2, $CHCl_3$, Aether, Benzol. Das amorphe Hydrocarotin ist in CS_2 viel schwerer löslich als das krystallisirte und scheidet sich aus Lösungen immer amorph ab. Wird von Metallsalzen nicht gefällt. Sehr beständig; Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel wirken kaum ein. Wird von Vitriolöl roth gefärbt.

Tetrahydrocarotin $C_{18}H_{26}Cl_4O$. *Darstellung.* Man leitet trockenes Chlorgas anhaltend über Hydrocarotin (HUSEMANN). — Weißes Pulver, leicht löslich in Benzol und CS_2. Verliert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Chlor.

Tribromhydrocarotin $C_{18}H_{27}Br_3O$. Hellgelbes Pulver. Leicht löslich in CS_2 und Benzol, sehr schwer in Aether, gar nicht in Alkohol. Giebt an alkoholisches Kali leicht alles Brom ab (H.).

Jodhydrocarotin $C_{18}H_{29}JO$. *Darstellung.* Man setzt Hydrocarotin, an der Sonne, Joddämpfen aus (HUSEMANN). — Gelblichweißes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol.

17. **Caryophyllin** $C_{20}H_{32}O_2$. *Vorkommen.* In den (ostindischen) Gewürznelken (die geschlossenen Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus *L.*). — *Darstellung.* Die Gewürznelken werden mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und das ausgeschiedene Caryophyllin aus Alkohol umkrystallisirt (MYLIUS, *Berz. Jahresb.* 22, 452). Man reinigt es durch Behandeln mit Ammoniak (MUSPRATT, *J.* 1850, 510). — Krystalle. Fängt bei 280° zu sublimiren an, ohne zu schmelzen. Geruch- und geschmacklos. Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether. Wird von Salpetersäure zu Caryophyllinsäure oxydirt. Giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° ein Acetylderivat, das monokline Krystalle bildet und bei 184° schmilzt (HJELT, *B.* 13, 800). Mit PCl_5 entstehen 2 Chloride $C_{40}H_{63}O_2.Cl$ und $C_{40}H_{62}O_2.Cl_2$; vielleicht ist daher die Formel des Caryophyllins zu verdoppeln (HJELT).

Caryophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$. *Darstellung.* Man trägt Caryophyllin in rauchende Salpetersäure ein, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Salpeter (spec. Gew. ...

löst sie in NH_3, fällt die Lösung mit HCl und reinigt den Niederschlag durch viele Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (E. MYLIUS, *B.* 6, 1053). — Kann nur aus petersäure in Krystallen erhalten werden; scheidet sich aus anderen Lösungen amorph aus. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Z sich vor dem Schmelzen. — $Na_2.C_{30}H_{30}O_8$. Pulver; die wässrige Lösung schäumt wie wasser. — Ba.Ā + $1\frac{1}{2}H_2O$. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Ag_2.Ā. Am gelber, pulveriger Niederschlag.

18. Cascarillin $C_{12}H_{18}O_4$. *Vorkommen.* In der Cascarillrinde (von Croton El (E. u. C. MYLIUS, *B.* 6, 1051). Wird der Rinde durch Auskochen mit Wasser ent — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Schmeckt sehr bitter. flüchtig. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0,127 Thle.; 100 Thle. Alkohol lösen 3,33 Thle. Löst sich mit dunkelrother Farbe in Vitriolöl; Wasser fällt aus der l grüne Flocken. Verändert sich nicht beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. und Salpetersäure wirken substituirend ein.

19. Castorin — siehe S. 1378.

20. Ceratophyllin. *Vorkommen.* In der Flechte Parmelia ceratophylla var. pl (HESSE, *A.* 119, 365). — *Darstellung.* Die mit kaltem Wasser abgewaschene Flech mit klarem Kalkwasser extrahirt, die Lösung mit HCl gefällt, der Niederschlag mit (von 75%) und dann mit Sodalösung ausgekocht. Das aus der Sodalösung auskrys Ceratophyllin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Dünne Prismen. Sch 147°. In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, leicht in Alkohol, und Alkalien. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolett wenig Chlorkalk eine blutrothe Färbung. Wird durch Metallsalze nicht gefällt.

21. Cerin $C_{28}H_{48}O_4$ (?). *Vorkommen.* In der Rinde der Korkeiche (Quercus su (CHEVREUL; DOEPPING, *A.* 45, 286). — *Darstellung.* Man zieht die zerkleinerte Ri Aether oder starkem Weingeist aus und krystallisirt das ausgeschiedene Cerin wieder Weingeist um (DOEPPING). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. o schmelzen. Unlöslich in Wasser und Kalilauge; wird von kochender Kalilauge ni gegriffen. Salpetersäure oxydirt zu

Cerinsäure $C_{13}H_{20}O_4$ (?). Gelbbraune, wachsartige Masse. Unlöslich in ' leicht löslich in Alkalien. Wird durch Bleisalze gefällt (DOEPPING).

22. Characin. *Vorkommen.* In Algen (Chara foetida u. a.) (PHIPSON, *J.* 187 — *Darstellung.* Man lässt Palmella cruenta 36 Stunden in Wasser liegen und schüt das Wasser mit Aether aus. — Amorph, fettig. Riecht intensiv sumpfig. Verflücht an der Luft. Schwimmt auf Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Nicht ve liefert aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, eine bei 83° schmelzende, wac Substanz.

23. Chimaphilin. *Vorkommen.* In Blättern und besonders in Stengeln von (Chimaphila) umbellata (FAIRBANK, *J.* 1860, 547). Kann der Pflanze du traktion mit verdünntem Alkohol oder durch Destillation mit Wasser entzogen — Lange, goldgelbe Nadeln. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, lö Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird durch concentrirte Salpetersäure und Salzsäu angegriffen.

24. Chrysin $C_{15}H_{10}O_4$. *Vorkommen.* In den Knospen verschiedener Pappela sonders in den frischen Winter- und Herbstknospen der nordamerikanischen Art monolifera s. balsamifera (PICCARD, *B.* 6, 884). — *Darstellung.* Der alkoholische von 100 Thln. frischer Knospen wird mit der alkoholischen Lösung von 12 Thln. krys Bleizucker bei 70° versetzt, nach 24 Stunden filtrirt, das Filtrat durch H_2S entbleit destillirt. Das ausgeschiedene Harz löst man in wenig kochendem Alkohol und reinigt krystallisirte Chrysin durch Auskochen erst mit wenig absolutem Alkohol, dann mit CS_2 und Benzol. Man erhitzt es nun zum Schmelzen, löst in Alkohol und entfernt ei mengungen durch einige Tropfen Bleiessig. — Hellgelbe, dünne, glänzende Tafeln. Sc 275°. Sublimirt unzersetzt in feinen Nadeln. Unlöslich in Wasser, kaum lö Benzol, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn; ziemlich reichlich in kochendem Eisessig und weniger in Aether; löslich in 180 Thln. kalten und in 50 Thln. heißen Alkohols löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird dur chlorid schmutzig violett gefärbt; sie giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, Ueberschuss des Fällungsmittels und ebenso in wenig Essigsäure leicht löslich ist leicht Substitutionsprodukte. Mit HNO_3 entstehen, außer Nitrochrysin, Oxalsä Benzoësäure. Zerfällt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Acetophenon säure, Benzoësäure und Phloroglucin (PICCARD, *B.* 7, 888). $C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O = + C_7H_6O_2 + C_6H_6O_3$ und $C_{15}H_{10}O_4 + 2H_2O = CO_2 + C_6H_6O_3 + CH_3.CO.C_6H_5$.

Dibromchrysin $C_{15}H_8Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer Chrysinlösung i überschüssigem Brom (PICCARD, *B.* 6, 886). — Glänzende, hellgelbe, verfilzte Masse.

Dijodchrysin $C_{15}H_8J_2O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen Chrysinlösung mit Jod und einigen Tropfen Jodsäure (PICCARD). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich schon bei 100°.

Nitrochrysin $C_{15}H_9(NO_2)O_4$. *Darstellung.* Man verdampft Chrysin mehrmals mit verdünnter Salpetersäure, kocht den Rückstand erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus, löst ihn in NH_3 und verdampft die Lösung (PICCARD). — Krystalle (aus Eisessig oder Anilin). Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, reichlicher löslich in kochendem Eisessig und Anilin.
Das basische Ammoniaksalz ist orangeroth und sehr leicht löslich in Wasser; es geht beim Verdampfen in das hellgelbe, saure Salz über, das in Wasser schwer löslich ist.

Methyläther (Tectochrysin) $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3O.C_{15}H_9O_3$. *Vorkommen.* In den Pappelknospen (PICCARD, *B.* 6, 890). — *Bildung.* Beim Behandeln von Chrysin mit Aetzkali und Methyljodid (PICCARD, *B.* 10, 176). — Schwefelgelbe, dicke, monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 163—164° (PICCARD, *B.* 7, 891). In Alkohol viel weniger löslich als Chrysin, leicht löslich in Benzol und äußerst leicht in $CHCl_3$ (Trennung von Chrysin). Leicht löslich in Benzol und CS_2, unlöslich in Alkalien. Wird von Kali viel schwerer zerlegt als Chrysin. Dabei entstehen Acetophenon, Essigsäure und Benzoësäure.

Dibromtectochrysin $C_{16}H_{10}Br_2O_4$ (P., *B.* 6, 892).

Aethyläther $C_{17}H_{14}O_4 = C_2H_5O.C_{15}H_9O_3$. Lange, seideglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 146° (PICCARD, *B.* 10, 177).

Isoamyläther $C_{20}H_{20}O_4 = C_5H_{11}O.C_{15}H_9O_3$. Dünne Nadeln. Schmelzp.: 125° (P.).

Dibromchrysinisoamyläther $C_5H_{11}O.C_{15}H_7Br_2O_3$. Nadeln (P.).

5. **Chrysophanin.** *Vorkommen.* In den Sennesblättern (BOURGOIN, *J.* 1871, 821). — *Darstellung.* Das wässrige, concentrirte Decokt der Blätter wird erst mit Alkohol und dann mit Bleizucker gefällt. Man filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S, dampft zum Syrup ein und vermischt denselben mit Alkohol von 90%, wobei Chrysophanin zurück bleibt. — Weifs.

16. **Cnicin** $C_{42}H_{56}O_{15}$. *Vorkommen.* In den Blättern von Centaurea benedicta und von C. Calcitrapa (SCRIBE, *A* 44, 298). — Atlasglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmeckt sehr bitter. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe; conc. Salzsäure färbt sich damit grün. Nicht flüchtig.

17. **Coccognin** $C_{20}H_{22}O_8$. *Vorkommen.* In den Samen von Daphne Mezereum (CASSELMANN, *Z.* 1870, 681). — *Darstellung.* Die Samen werden durch Pressen von Oel befreit, dann mit Aether und hierauf mit starkem Alkohol ausgezogen. In den letzteren geht das Coccognin über. — Farblose Krystalle, die beim Erhitzen nach Cumarin riechen. Sublimirbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

18. **Columbin** $C_{21}H_{22}O_7$. *Vorkommen.* In der Columbowurzel (von Menispermum palmatum *L.*) (WITTSTOCK, *Berz. Jahresb.* 11, 288), neben Berberin, Columbosäure (BOEDEKER, *A.* 69, 37) und einer in Alkohol weniger als Columbin löslichen Substanz, die aus Eisessig in, bei 218—220° schmelzenden, Prismen krystallisirt (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol (von 75%) ausgekocht, der alkoholische Auszug zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser angerührt und wiederholt mit Aether geschüttelt. Man verdunstet den Aether und krystallisirt das ausgeschiedene Columbin aus Aether um (BOEDEKER). — Rhombische Säulen und Nadeln (G. ROSE, *P.* 19, 441). Schmeckt sehr bitter. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in 30—40 Thln. kochenden Alkohols (W.); reichlich löslich in Essigsäure. Schmelzp.: 182° (P., O.). Löslich in Kalilauge; beim Kochen mit Kali entsteht eine Säure. Wird nicht gefällt durch Metallsalze.

Columbosäure $C_{21}H_{22}O_5 + H_2O$ (?). *Darstellung.* Das trockne alkoholische Extrakt der Columbowurzel wird mit Kalkwasser behandelt und die Lösung mit HCl gefällt (BOEDEKER). — Amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Essigsäure, leicht in Alkohol. In der alkoholischen Lösung bewirkt Bleizucker einen gelben Niederschlag.

19. **Cornin.** *Vorkommen.* In der Wurzelrinde von Cornus florida (GEIGER, *A.* 14, 206). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit kaltem Wasser erschöpft, die Lösung mit feuchtem Bleioxydhydrat zur Trockne verdampft und der Rückstand erst mit Aether-Alkohol und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. — Atlasglänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Schmeckt bitter. Wird nur durch Bleiessig gefällt.

20. **Bestandtheile der Cotorinde** (JOBST, HESSE, *A.* 199, 17). Die echte Cotorinde

1. **Cotoïn** $C_{22}H_{18}O_6$. *Darstellung.* Echte Cotorinde wird mit kalt der Aether gröſstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Ligroïn vermi gefällten Harze ab und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Das ausge tallisirt man aus Wasser um. Das im Harze befindliche Cotoïn zieht ma Kalkmilch und Fällen der Lösung mit Essigsäure aus. — Blassgelbe, (aus Wasser); gröſsere Prismen oder Tafeln werden aus Alkohol oc Schmelzp.: 130°. Nicht flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem heiſsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Aceton, ι Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien und in Eı Lösungen durch CO_2 allmählich ausgefällt. Reagirt neutral. Ina Reducirt in der Kälte Silberlösung und beim Erwärmen FEHLING's chlorid erzeugt in der verdünnten, wässrigen Lösung eine braunschwa der concentrirten Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag; in der ı eine tiefbraunrothe Färbung. Beim Schmelzen mit Kali oder beim Salzsäure auf 140° wird Benzoësäure abgespalten. — Der Staub $Pb_3.C_{22}H_{12}O_6$. Gelber, amorpher Niederschlag. Wird durch Fällen ei Cotoïnlösung mit Bleizucker erhalten.

Triacetylcotoïn $C_{28}H_{24}O_9 = C_{22}H_{15}(C_2H_3O)_3O_6$. *Darstellung.* . säureanhydrid bei 160—170°. — Groſse Prismen (aus Wasser). Sch löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwerer in kaltem Alkohol. Wird nicht gefärbt.

Tribromcotoïn $C_{22}H_{15}Br_3O_6$. *Darstellung.* Durch Eintragen voı formlösung von Cotoïn. — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol, Aether und CHC Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv dunkelbraun gefärbt.

2. **Dicotoïn** $C_{44}H_{34}O_{11}$. *Darstellung.* Scheidet sich aus den Mut kochen des rohen Cotoïns mit Wasser, in Blättern ab und wird durch getrennt (JOBST, HESSE, *A.* 199, 29). — Glänzende, fast weiſse Bl 74—77°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief Geht beim Erwärmen mit Kali oder beim Kochen mit Wasser in Co

3. **Paracotoïn** $C_{19}H_{12}O_6$. *Darstellung.* Paracotorinde wird mit A der Aether verdunstet. Die auskrystallisirte Masse wird abgepresst und i löst; beim Erkalten krystallisirt zunächst Paracotoïn (J., H., *A.* 199, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 152°. Sublimirt unzersetzt. Etwa dem Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton, Benzol und Inaktiv. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Essigsäureanhydı

tande durch Aether entzogen. — Nach Cumarin riechende Blättchen. Schmelzp.: Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, ICl_3. Wird von $ZnCl_2$ bei 100° nicht angegriffen.

otoïnsäure $C_{19}H_{14}O_7$. *Darstellung.* Man erwärmt Paracotoïn mit Kalilauge, Lösung mit Aether und fällt dann mit HCl. Der Niederschlag wird in NH_3 gelöst Cl gefällt. — Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 108°. Zersetzt sich bei an- Erhitzen auf 100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. nicht mit Eisenchlorid. Die Salze sind amorph. — $Ca(C_{19}H_{13}O_7)_2$ (bei 110°) und gelbe, amorphe Niederschläge, die sich ziemlich gut in reinem Wasser lösen. — 110°). Gelber, amorpher Niederschlag.

otin $C_{34}H_{32}O_{10}$. Ist der Hauptbestandteil in der Cotorinde. Wird durch der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Cotoïns erhalten. schiedenen Krystalle werden mit Eisessig befeuchtet, die Eisessiglösung ab- erdunstet und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (J., H.,). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 97°. Wenig löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, äufserst leicht in $CHCl_3$, Eisessig und Aceton. Nicht naktiv. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und von Bleisalzen nicht gefällt. Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Giebt mit conc. Salpetersäure ein blau- rz und eine blaugrüne Lösung. Liefert beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure, ıre, Protokatechusäure, Protokatechualdehyd $C_7H_6O_3$, Cotogenin und Hydrocoton.

mleucotin $C_{34}H_{30}Br_2O_{10}$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Chloroformlösung n mit Brom, in der Kälte (J., H.). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: r schwer löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem; etwas leichter $CHCl_3$, Aether und Eisessig. Färbt sich nicht mit conc. Salpetersäure.

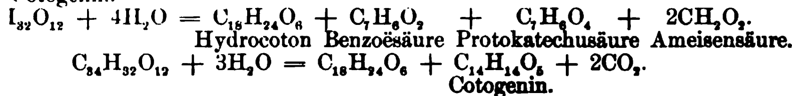
omleucotin $C_{34}H_{29}Br_3O_{10}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Leucotin mit Brom (J., H.). — Gleicht dem Dibromleucotin. Schmelzp.: 157°.

enin $C_{14}H_{14}O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatechualdehyd u. s. w., nelzen von Leucotin mit Kali. $C_{34}H_{32}O_{10} + 5H_2O = C_{14}H_{14}O_5 + C_{18}H_{24}O_6$ n) + $2CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Schmelzen von Oxyleucotin mit Kali (J., *rstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Leucotin mit 4 Thln. KOH und etwas Wasser bis ımelze in Wasser löst. Man übersättigt dann die Schmelze mit HCl, schüttelt mit behandelt die Aetherlösung mit Soda und verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle kaltem Alkohol behandelt, der Protokatechualdehyd löst und Cotogenin zurück lässt. le (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Brenz- Aeufserst schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether, leichter in sessig. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen bräunen sich an der Luft. n Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Die alkoholische Lösung wird durch d intensiv grün gefärbt.

ocoton $C_{18}H_{24}O_6$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Leucotin mit Kali (siehe $C_{34}H_{32}O_{10} + 4H_2O = C_{18}H_{24}O_6 + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) + $2CH_2O_2$ (Ameisen- eim Schmelzen von Oxyleucotin, Dibenzoylhydrocoton und Hydrocotoïn mit I.). — *Darstellung.* Man schmilzt Leucotin mit Kali in einer Retorte. Ein Theil otons destillirt über, der Rest scheidet sich ab beim Lösen der Schmelze in Wasser. n (aus Alkohol). Schmelzp.: 48—49°; Siedep.: 243°. Dampfdichte = 11,2 2). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; ch in Kalilauge. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

rocoton $C_{18}H_{20}(NO_2)_4O_6$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Hydrocoton mit tersäure (J., H.). — Kupferfarbene, metallglänzende Blättchen. Löst sich mit er Farbe in Wasser, Alkohol, conc. Salz- und Salpetersäure. Explodirt beim

eucotin $C_{34}H_{32}O_{12}$. *Darstellung.* Begleitet das Paracotoïn. Wird dieses mit Kali- mt, so löst es sich als Paracotoïnsäure auf, während Oxyleucotin zurück bleibt (J., 48). — Grofse Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 133,5°. Sehr ch in kochendem Alkolol oder Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Aether, nzol. Beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure entsteht eine blaugrüne Lösung augrünes Harz. Nicht flüchtig. Inaktiv. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. zen mit Salzsäure auf 140° wird Protokatechusäure gebildet. Beim Schmelzen ntstehen CO_2, Protokatechusäure, Protokatechualdehyd, Ameisensäure, Benzoë- Cotogenin.



$$I_{32}O_{12} + 4H_2O = \underset{\text{Hydrocoton}}{C_{18}H_{24}O_6} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Protokatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Ameisensäure}}{2CH_2O_2}.$$

$$C_{34}H_{32}O_{12} + 3H_2O = C_{18}H_{24}O_6 + \underset{\text{Cotogenin}}{C_{14}H_{14}O_5} + 2CO_2.$$

Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° wird Benzoësäure abge

Dibromdibenzoylhydrocoton $C_{32}H_{30}Br_2O_8$. *Darstellung.* Du benzoylhydrocoton in der Kälte (J., H.). — Prismen (aus Alkohol). Sch löslich in kochendem Alkohol, Aceton oder Aether, schwer in der I in $CHCl_3$ und Eisessig.

Tetrabromdibenzoylhydrocoton $C_{32}H_{26}Br_4O_8$. *Darstellung.* Dibenzoylhydrocoton in der Wärme (J., H.). — Große oktaëdrische Kr Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heißem Alko

7. **Hydrocotoïn** $C_{15}H_{14}O_4$. *Darstellung.* Bleibt in der harzigen Darstellung des Oxyleucotins, Dibenzoylhydrocoton u. s. w. Wird der verdünnte Natronlauge entzogen. Man fällt die Lösung mit HCl und k schlag aus verdünndem Alkohol um. — Blassgelbe, große Prismen oder Schmelzp.: 98°. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Aether und beso $CHCl_3$. Löst sich in verdünnter Natronlauge, aber nicht in concen unverändert aus der Lösung in heißem Ammoniak aus. Löst sich trirter Salpetersäure mit blutrother Farbe. Inaktiv. Giebt mit Eisen braunrothe Färbung. Bleizucker erzeugt in der ammoniakalischen I amorphen Niederschlag. Beim Schmelzen mit Kali wird Benzoësäure, coton, gebildet. Auch beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° und zugleich Methylchlorid (?).

Acetylhydrocotoïn $C_{17}H_{16}O_5 = C_{15}H_{13}(C_2H_3O)O_4$. *Darstellu* und Essigsäureanhydrid bei 150° (J., H.). — Prismen (aus Alkohol). S leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, wenig nicht in Ligroïn. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Bromhydrocotoïn $C_{15}H_{13}BrO_4$. *Darstellung.* Durch Bromiren der Kälte (J., H.). — Blassgelbe Nadeln und körnige, monokline K 147°. Leicht löslich in Aether, leichter in $CHCl_3$ und in heißem A lische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt.

Acetylbromhydrocotoïn $C_{17}H_{15}BrO_5 = C_{15}H_{12}Br(C_2H_3O)O_4$. Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Acetylhydrocotoïn mit Brom (J., I (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in sehr wenig in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Ligroïn. Färbt s chlorid.

Dibromhydrocotoïn $C_{15}H_{12}Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Brom in gelinder Wärme (J., H.). — Schwefelgelbe, sechsseitige Prismen. Sc löslich in $CHCl_3$, Aether, Eisessig und in heißem Alkohol, wenig in holische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt.

Benzol; löslich in Vitriolöl mit purpurvioletter Farbe. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure und Pikrinsäure oxydirt. Liefert beim Schmelzen mit Kali CO_2, Essigsäure und Protocatechusäure (W.). Durch Einwirkung von Brom auf eine Chloroformlösung des Cubebins entsteht ein krystallinisches Produkt $C_{10}H_7Br_3O_3$.

Nitrocubebin $C_{10}H_9(NO_2)O_3$. *Darstellung.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Cubebinlösung (WEIDEL). — Hellgelbe Nadeln. Löst sich in Kalilauge mit purpurvioletter Farbe. Liefert mit Sn und HCl ein braunes, schmieriges Produkt.

Cubebensäure. *Vorkommen.* In den Cubeben (BERNATZIK, *J.* 1864, 411). — *Darstellung.* Das vom flüchtigen Oele befreite ätherische Extrakt der Cubeben wird in verdünntem Weingeist, unter Zusatz von etwas Kali, gelöst, die Lösung mit $BaCl_2$ gefällt, der Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisirt und durch H_2SO_4 zerlegt. — Amorph. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich. Nach SCHULZE (*J.* 1873, 863) kann das Natriumsalz in Krystallen erhalten werden. Er giebt der Säure die Formel $C_{28}H_{30}O_7.H_2O$. Nach SCHMIDT (*J.* 1870, 831) ist Cubebensäure $C_{13}H_{14}O_7$ zweibasisch.

Cynanchol — s. S. 1051.

Bestandtheile der Ditarinde (von Echites scholaris *L.*) (JOBST, HESSE, *A.* 178, 58).

1. **Echikautschin** $C_{25}H_{40}O_2$. *Darstellung.* Die Ditarinde wird mit Ligroïn ausgezogen, das Ligroïn abdestillirt und der Rückstand so oft mit Alkohol ausgekocht, bis aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten keine Krystalle sich mehr abscheiden. Das ungelöste Echikautschin wäscht man mit kaltem Ligroïn. — Bernsteingelbe, zähe Masse. Wird unter 0° spröde. Spurenweise löslich in heifsem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether, Ligroïn und Benzol. Unlöslich in Kalilauge; wird von schmelzendem Kali wenig angegriffen.

2. **Echicerin** $C_{30}H_{48}O_2$. *Darstellung.* Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung, welche bei der Darstellung des Echikautschins gewonnen wird, gemischt mit Echitin aus. Durch wenig Ligroïn wird dem Gemische vorzugsweise Echicerin entzogen. Man krystallisirt dasselbe wiederholt aus Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 157°. Aeufserst leicht löslich in Aether, Ligroïn, $CHCl_3$, Benzol; löslich bei 15° in 1990 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether (spec. Gew. = 0,72) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +63,75°$. Wird weder von alkoholischem noch schmelzendem Kali angegriffen. Brom wirkt substituirend. Natrium, in die warme Lösung von Echicerin in Ligroïn eingetragen, erzeugt allmählich Echicerinsäure.

Aus der Milch des amerikanischen Kuhbaumes (Galactodendron americanum *Kth.*, Palode vaca) isolirte HEINTZ (*P.* 65, 240) ein Harz, das die Zusammensetzung und auch die Eigenschaften des Echicerins besitzt. — Für ein Harz aus dem Milchsafte der in Guyana wachsenden Tabernaemontana utilis fand HEINTZ genau dieselbe Formel wie für das Echicerin und auch ganz dessen Eigenschaften.

Bromechicerin $C_{30}H_{47}BrO_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Chloroformlösung von Brom in eine Lösung von Echicerin in $CHCl_3$ (J., H.). — Scheidet sich aus kochendem Alkohol in mattweifsen Kügelchen ab, die allmählich krystallinisch werden. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Echicerinsäure $C_{30}H_{48}O_4$. *Darstellung.* Man lässt eine Lösung von Echicerin in Ligroïn längere Zeit bei 60° mit Natrium stehen (J., H.). — Amorph, geruchlos. Leicht löslich in Kalilauge, quillt in Ammoniak auf und löst sich allmählich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen flockigen Niederschlag.

3. **Echitin** $C_{32}H_{52}O_2$. *Darstellung.* Siehe Echicerin. Man löst das rohe Echitin in kochendem Alkohol: beim Erkalten krystallisirt zunächst Echitin und erst später das noch beigemengte Echicerin (J., H.). — Blättchen. Schmelzp.: 170°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, viel weniger in Aether, Aceton und Ligroïn; sehr leicht in $CHCl_3$. Löslich bei 15° in 1430 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = 72,72°$. Indifferent. Wird von schmelzendem Kali kaum angegriffen.

Bromechitin $C_{32}H_{51}BrO_2$. Scheidet sich aus heifsem Alkohol in gallertartigen, kugeligen Massen ab, die allmählich krystallinisch werden. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

4. **Echiteïn** $C_{42}H_{70}O_2$. *Darstellung.* Bleibt zum Theil in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Echicerins und scheidet sich theilweise auch mit diesem aus. Durch Lösen des Gemenges in Aceton und langsames Verdunsten werden erst schwere, warzenförmige Krystalle von Echicerin und Echitin und dann leichte Nadeln von Echiteïn erhalten. Man kann diese Krystalle durch Schlämmen trennen. Man wäscht sie mit wenig Ligroïn und krystallisirt sie aus Alkohol um (J., H.). — Nadeln oder Prismen (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 195°. Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwerer in Ligroïn und Aceton. Löslich bei 15° in 960 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether

34. Elaterin $C_{20}H_{28}O_5$. *Vorkommen.* In den Früchten von Ecballi
(PARIS; MORRUS, *A.* 2, 366). — *Darstellung.* Elaterin (Elaterium nigr
und eingedickte Saft der Früchte) wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösun
entfernen — mit Ligroïn geschüttelt und dann verdampft (POWER, *J.* 1875, 8
Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 200° (ZWENGER, *A.* 43,
Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; schwer löslich in Aether,
Wird nicht gefällt durch Metallsalze. Versetzt man die Lösung einig
in 1—2 Tropfen flüssiger Carbolsäure mit 2—3 Tropfen Vitriolöl, so ent
karminrothe Färbung, die sich in Orange und nach einiger Zeit in Sc
(LINDO, *Fr.* 17, 500).

35. Erythrocentaurin $C_{27}H_{24}O_8$. *Vorkommen.* Im Tausendgüldenk
taurium) (MÉHU, *Z.* 1866, 336) und in Er. chilensis (MÉHU, *J.* 187
stellung. Die Pflanze wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung zum Sy
dieser mit dem 4—5-fachen Gewicht an Alkohol behandelt. Man verduns
Lösung und schüttelt den Rückstand wiederholt mit 4 Vol. Aether. Die a
geschiedenen Krystalle, löst man in 40 Thln. siedenden Wassers und krysta
mal aus Aether um. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 136°. Nicht flüc
ruch- und geschmacklos. In säurehaltigem Wasser leichter löslich als
in 35 Thln. siedendem und in 1630 Thln. kaltem Wasser; in 48 T
86 %) bei 15°; in 245 Thln. Aether, in 13 Thln. $CHCl_3$; leicht lösl
CS_2. Färbt sich am Sonnenlichte bald roth; durch Schmelzen ode
verschwindet die Rothfärbung. Wird von Säuren und Alkalien nicht

36. Euphorbon $C_{15}H_{24}O$. *Vorkommen.* Im Euphorbiumharz (FL
809). — *Darstellung.* Gröblich gepulvertes Euphorbium wird in der Kä
handelt, die Lösung an der Luft verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle
gelöst. Die erkaltete Lösung wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen
krystallisirte Euphorbon zweimal aus Aceton umkrystallisirt (HESSE, *A.* 192,
Schmelzp.: 113—114° (H.). Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, C
Eisessig. Fast unlöslich in Wasser; löst sich bei 17,5° in 59 Thln.
(F.). Nicht flüchtig. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist [
Bleibt beim Schmelzen mit Kali unverändert. Wird von HNO_3 zu
Brom wirkt heftig ein.

37. Excretin $C_{20}H_{36}O$. *Vorkommen.* In den Fäces der Mensc
(MARCET, *J.* 1854, 713). — *Darstellung.* Je 214 g der frischen Exkr
350 ccm und dann nochmals mit 175 ccm Alkohol (von 90 %) ausgekocht u
Lösungen nach 8-tägigem Stehen abfiltrirt. Der Niederschlag besteht aus Excret
$Mg.C_{56}H_{118}NO_{11}$. Zum Filtrate giebt man 20 ccm Kalkmilch (1,5 g CaO
ccm Wasser und filtrirt nach 24 Stunden das gefällte Excretin ab. Je

rum *Fl.*) (China) (JAHNS, *B.* 14, 2385). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol on 90 %) ausgezogen, der alkoholische Auszug verdunstet und der Rückstand wiederholt mit ther ausgeschüttelt. Man destillirt die ätherische Lösung ab und giebt zum Rückstand etwas asser. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit $CHCl_3$, presst, wäscht mit 50-procentigem Weingeist, presst sie wieder ab und trocknet. Man krystallisirt sie nun reimal aus Alkohol (von 90 %) um und löst sie dann in 30—40 Thln. heifsem Weingeist on 75 %). Beim Erkalten krystallisirt Kämpferid; das Filtrat, mit $1/5$ des Gewichts heifsen assers versetzt, giebt eine Ausscheidung von Galangin und Alpinin; gelöst bleibt nur noch langin. Das Kämpferid wird wiederholt aus Alkohol (von 90 %) umkrystallisirt und von em hoch schmelzenden Körper, durch Lösen in möglichst wenig kaltem, absolutem Alkohol, freit. Galangin und Alpinin werden durch fraktionnirtes Krystallisiren aus absolutem Alkohol schieden. — Schwefelgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 221—222°. Sublimirt theilweise zersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Eisessig, wenig löslich in siedenm Chloroform und Benzol. Löst sich in 400 Thln. kaltem Alkohol (von 90%), leichter siedendem. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien, wenig in Soda. Löst sich in itriolöl mit gelber Farbe, die beim Stehen eine blaue Fluorescenz annimmt. Löst sich rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz überschüssiger Säure in th übergeht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt. educirt Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Liefert mit Brom Substitutionsproukte; bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Anissäure und Oxalsäure. Beim chmelzen mit Kali werden Phloroglucin, Oxalsäure und Ameisensäure gebildet. Wird im Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert. Mit Natriumamalgam entsteht ne purpurrothe Säure. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 120° wird eine Sulfonsäure ebildet, die in gelben Nadeln krystallisirt, sich leicht in Wasser aber wenig in verdünnter chwefelsäure löst. Kämpferid verbindet sich mit Basen. — $(C_{16}H_{12}O_6)_2.Ca(OH)_2$. Wird urch Fällen einer alkoholischen Kämpferidlösung mit NH_3 und $CaCl_2$ erhalten. — $C_{16}H_{12}O_6.$ a$(OH)_2$ (bei 120°). Orangegelber, bald braun werdender Niederschlag. — $Pb.C_{16}H_{10}O_6$ (bei 80°). Orangegelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Kämpfedlösung mit alkoholischem Bleiacetat.

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_8 = C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen von ämpferid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JAHNS). — Feine Nadeln (aus Alkohol). chmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{20}O_8 = C_{16}H_{10}(C_7H_5O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von ämpferid mit Benzoësäureanhydrid (JAHNS). — Gelbliche Nadeln (aus einem Gemisch von enzol und absolutem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Dibromkämpferid $C_{16}H_{10}Br_2O_6$. *Darstellung.* Durch Zutröpfeln von 1 Thl. Brom einer Lösung von 2 Thln. Kämpferid in Eisessig (JAHNS). — Gelbe Nadeln. Schmilzt iter Zersetzung bei 224—225°. Schwer löslich in Weingeist.

2. **Galangin** $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Siehe Kämpferid. Man trennt das Galangin m Alpinin durch Krystallisation aus absolutem Alkohol, in welchem Alpinin leichter löslich ist AHNS, *B.* 14, 2807). — Krystallisirt aus absolutem Alkohol in hellgelben, schmalen, chsseitigen Tafeln, oder bei langsamer Abscheidung, mit $1/2$ Mol. Krystallalkohol, in ichen Säulen, die an der Luft bald verwittern. Krystallisirt aus Weingeist (von —80 %) mit H_2O, in gelblichweifsen Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Sublimirt theileise unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, wenig in siedendem hloroform, schwer in Benzol. 1 Thl. $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ löst sich in 68 Thln. kaltem lkohol (von 90 %) und in 34 Thln. absolutem Alkohol. Gleicht dem Kämpferid. Löst ch mit gelber Farbe in Alkalien, in geringem Mafse auch in Soda. Verhält sich gegen senchlorid, Blei-, Kupfer- und Silberlösung wie Kämpferid. Löst sich in Vitriolöl und rauchender Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung fluorescirt n i c h t. Wird beim ochen mit verd. Schwefelsäure nicht verändert. Liefert bei der Reduktion mit Natriumnalgam, in alkalischer Lösung, einen amorphen, rothen Farbstoff, der aus der Lösung urch Säuren gefällt wird. Beim Kochen von Galangin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 18) und ebenso beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoësäure und Oxalsäure. erbindet sich mit Basen. — $Pb.C_{15}H_8O_5$ (bei 120—130°). Orangegelber, amorpher Niederblag, erhalten durch Fällen einer heifsen, alkoholischen Galanginlösung mit alkoholischer Bleickerlösung.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Galangin mit atriumacetat und Essigsäureanhydrid (J.). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 0—142°. Unlöslich in Wasser und verdünnter, kalter Kalilauge; leicht löslich in Alkohol. ird beim Kochen mit Kalilauge verseift.

Dibromgalangin $C_{15}H_8Br_2O_5$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von 1 Thl. Brom in

Mutterlaugen gewonnene, stark fetthaltige Gardenin wird in dem 6-fachen Benzols gelöst, die Lösung, nach dem Erkalten, filtrirt und eingedampft, kochendem Ligroïn gewaschen und nach einander aus Benzol (12 Thle.) und umkrystallisirt. — Glänzende, tiefgelbe Krystalle. Schmelzp.: 163—16 in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Ae Alkalien, löslich in heifser Salzsäure. Liefert bei der Oxydation mit v säure Gardeniasäure.

Gardeniasäure $C_{14}H_{10}O_6$ (?). *Darstellung.* Man übergiefst 1 Gardenin mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25), lässt 10 Minuten stehen, filtrirt dann die gebildete Säure ab, wäscht sie mit verdünnter Sal Wasser und krystallisirt sie aus Chloroform um (STENHOUSE, GROVES). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 223°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether und Benzol; leicht löslich in verdünnten Alk Farbe. Wird von Salpetersäure leicht oxydirt. SO_2 reducirt zu Hyd

Acetylgardeniasäure $C_{18}H_{14}O_8 = C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellun* Gardeniasäure 2 Stunden lang mit 20 Thln. Eisessig und krystallisirt die g aus 32 Thln. Eisessig um (ST., G.). — Hellorangerothe, lange, dünne unter Zersetzung gegen 244°. Unlöslich in Ligroïn, CS_2, fast unlösl Benzol; sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in verd mit Purpurfarbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Hydrogardeniasäure $C_{14}H_{14}O_6$. *Darstellung.* Man lässt frisch säure 24 Stunden lang mit einer concentrirten wässrigen Lösung von SO_2 stel den Niederschlag aus Alkohol um (ST., G.). — Glänzende, platte, dem Nadeln. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn, wenig leicht in heifsem Benzol, Weingeist oder Eisessig. Löslich in verdünn blass orangerother Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen. Ge Oxydation wieder in Gardeniasäure über.

40. Gentisin (Gentianin) $C_{14}H_{10}O_5 = (OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_2(CH_3)<$

In der Enzianwurzel (von Gentiana lutea) (TROMMSDORFF, *A.* 21, 134; 202; BAUMERT, *A.* 62, 106). — *Darstellung.* Die gepulverte Wurzel wi mit kaltem Wasser behandelt, dann abgepresst, getrocknet und mit starkem Der alkoholische Auszug wird bis zum Syrup verdampft, hierauf mit Wasse Niederschlag, nach dem Waschen mit Aether, aus Alkohol umkrystallisir Reinigung kocht man das Gentisin mit viel Alkohol (von 94%) auf, setz Lösung hinzu, filtrirt und fügt zum Filtrat etwas Essigsäure (HLASIWETZ, E

...nzende, goldgelbe Nadeln oder kleine Prismen. Wird erst bei 180° wasserfrei. — Na_2O. $C_{14}H_{10}O_5$ und $2Na_2O.7C_{14}H_{10}O_5$ wurden von BAUMERT in Nadeln erhalten, durch Kochen von ...tisin mit Soda und Alkohol. — $K.C_{14}H_9O_5 + H_2O$. Gleicht dem Natriumsalz (H., H.). ...UMERT beschreibt die Salze: $K.C_{14}H_9O_5.C_{14}H_{10}O_5 + 2H_2O$ — goldgelbe Nadeln, und K_2O. ...$H_{10}O_5 + 16H_2O$ — goldgelbe Nadeln. — $Ba.C_{14}H_8O_5 + H_2O$. Orangefarbener, flockiger ...ederschlag; zieht an der Luft begierig CO_2 an (B.). — $Pb.C_{14}H_8O_5.Pb(OH)_2$. Orangefarbener ...ederschlag (B.).

Diacetat $C_{18}H_{14}O_7 = C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Gentisin ...it Acetylchlorid (H., H., *A.* 175, 74). — Haarfeine Krystallfäden (aus Alkohol). Schmelzp.: ...96—196,5°.

Dinitrogentisin $C_{14}H_8N_2O_9 + H_2O = C_{14}H_8(NO_2)_2O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Durch ...uflösen von Gentisin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) (BAUMERT). — Grünes Pulver.

Trinitrogentisin $C_{14}H_7N_3O_{11} = C_{14}H_7(NO_2)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von ...entisin in Salpetersäure (BAUMERT). — Hellgelb.

Verbindung $C_{13}H_{10}O_4$. *Darstellung.* Man behandelt Gentisin mit Natriumamalgam, ...is die anfangs tiefgrüne Lösung braun geworden ist, und fällt dann mit verdünnter Schwefel...säure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 180, 347). — Kirschrother, amorpher Niederschlag; löst ...sich in NH_3 mit rother Farbe.

41. **Glycyphyllin** $C_{18}H_{24}O_6 + 2H_2O$ und $3H_2O$. *Vorkommen.* In den Blättern von Smilax glycyphylla (Australien) (WRIGHT, RENNIE, *Soc.* 39, 237). — *Darstellung.* Das eingedickte, wässrige Extrakt der Blätter wird mit Alkohol erschöpft, die alkoholische Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Die aus der ätherischen Lösung sich abscheidenden Krystalle werden durch Lösen in Wasser und Fällen mit Bleizucker gereinigt. — Krystalle, leicht löslich in kochendem Wasser. Liefert beim Schmelzen mit Kali Glycyphyllsäure $C_9H_{10}O_3$.

42. **Hartin** $C_{10}H_{16}O$. *Vorkommen.* In der Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz (SCHRÖTER, *Berz. Jahresb.* 24, 588). Wird aus der Braunkohle durch Aether ausgezogen. — Glänzende Krystallflitter. Spec. Gew. = 1,120. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Schwer löslich in siedendem, absoluten Alkohol, etwas mehr in Aether, leichter in Petroleum.

43. **Helenin** C_6H_8O. *Vorkommen.* In der Wurzel von Inula Helenium (GERHARDT, *A.* 34, 192; 52, 389). — *Darstellung.* Man zieht die Wurzel mit heifsem Alkohol aus und krystallisirt das ausgeschiedene Helenin wiederholt aus absolutem Alkohol um (KALLEN, *B.* 6, 1507). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 109—110° (K.). Nicht unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wird von conc. Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

44. **Heraclin** $C_{32}H_{22}O_{10}$. *Vorkommen.* In den Samen von Heracleum giganteum (GUTZEIT, *J.* 1879, 905). - Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), die am Lichte allmählich gelb werden. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether; in 1200 Thln. kaltem und 400 Thln. siedendem CS_2; in 700 Thln. kaltem und 60 Thln. siedendem, absolutem Alkohol. Indifferent.

45. **Hopfenbitter** $C_{16}H_{26}O_4$ (?). *Vorkommen.* Im Hopfen (den Früchten von Humulus lupulus *L.*) (LERMER, *J.* 1863, 598). — *Darstellung.* Frischer Hopfen wird mit dem vierfachen Gewicht Aether erschöpft, der ätherische Auszug verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol (von 90%) behandelt und die alkoholische Lösung verdunstet. Den Rückstand löst man in Aether, schüttelt die Lösung erst mit starker Kalilauge und dann mit Wasser. Das Hopfenbitter geht in die wässrige Lösung über und wird daraus durch $CuSO_4$ gefällt. Den Kupferniederschlag zerlegt man unter Aether mit H_2S, verdunstet die Lösung im Kohlensäurestrome und presst das ausgeschiedene Hopfenbitter ab. Die anhaftende Mutterlauge wird durch Nitrobenzol entfernt. — Weifse Krystalle, die an der Luft gelb und weich werden; beim Umkrystallisiren aus Aether bilden sich wieder grofse, rhombische Prismen unter einer Decke amorphen Hopfenbitters. Unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, $CHCl_3$. Die Lösung in verdünntem Alkohol schmeckt rein bitter. — $Cu(C_{16}H_{25}O_4)_2$.

46. **Idrialin** $C_{80}H_{54}O_2$ — s. S. 1275.

47. **Ilixanthin** $C_{17}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* In den Blättern von Ilex aquifolium (MOLDENHAUER, *A.* 102, 346). — *Darstellung.* Die im August gesammelten Blätter werden mit Alkohol (von 80%) ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt und das nach einigen Tagen ausgeschiedene Ilixanthin, nach dem Waschen mit Aether, aus Alkohol umkrystallisirt. Das in den Mutterlaugen enthaltene Ilixanthin gewinnt man durch Fällen mit Bleiessig und Zerlegen des Niederschlages mit H_2S. — Strohgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 198°. Nicht sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem; löslich in

lien und Erden. Giebt mit Eisenchlorid eine olivenbraune Färbu zucker einen chromgelben Niederschlag. Liefert beim Kochen mit E $Pb.C_{15}H_{18}O_{10}$.

Buchweizengelb hat dieselbe Zusammensetzung wie Ilixanthin un diesem identisch.

48. Iriscampher $C_8H_{16}O_2$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Iris *A.* 15, 158). Wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. zende Blättchen. Unlöslich in Wasser.

49. Iuglon (Nucin) $C_{18}H_{12}O_6$. *Vorkommen.* In den grünen Wallr regia) (VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1858; 533; REISCHAUER, *B.* 10, 154 Der ätherische Auszug der frischen Schalen wird mit völlig neutralem E Eintritt einer blutrothen Färbung versetzt, die ätherische Schicht filtrirt un zugesetzt, bis die rothe Farbe ins Blaugrüne umgewandelt ist. Dann wird über H_2SO_4 verdunstet. — Gelbe Nadeln. Sublimirt bei 90° in Nad Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Wird durch Alkalie löst sich in denselben (REISCHAUER, VOGEL, *J.* 1856, 693). Es entstel säure $C_6H_8O_7$, die ein amorphes, schwarzes, in Wasser unlösliches P SON, *J.* 1871, 813). Ihr Calciumsalz ist fleischfarben, das Ble braun. — $CuO.C_{18}H_{12}O_6$. Wird durch Versetzen einer alkoholischen Iuglo acetat in bronzefarbenen, metallglänzenden, kleinen Krystallen erhalten (R.)

50. Ivaïn $C_{24}H_{42}O_3$. *Vorkommen.* In der Iva, dem vor der E Kraut (ohne Wurzeln) der Achillea moschata (PLANTA, *A.* 155, 15 Das durch Destillation mit Wasser von flüchtigem Oele befreite Kraut wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Bleizucker gefällt, da entbleit und eingedampft. Dem Rückstande entzieht man durch verdünnte und Moschatin. — Dunkelgelbe, terpentinartige Masse. Unlöslich in W in Alkohol. Die alkoholische Lösung schmeckt äufserst bitter.

51. Karakin. *Vorkommen.* In den Kernen der Beeren des Kara carpus laevigata) (SKEY, *J.* 1873, 860). — *Darstellung.* Die zerquets mit kaltem Wasser erschöpft, die wässrige Lösung mit Essigsäure angesäuert triren, mit Thierkohle behandelt. Aus der Thierkohle zieht kochender Alko — Weifs, perlglänzend. Schmelzp.: 90°. Schwer löslich in kaltem heifsem; löslich in Alkohol, Säuren und Alkalien, unlöslich in $CHCl_3$ nicht durch Gerbsäure gefällt.

: wirkt nicht ein; mit concentrirter Säure entstehen rothe, amorphe Körper $C_{32}H_{31}O_{10}$ $C_{28}H_{22}O_{10}$. Natriumamalgam erzeugt ein flüchtiges Oel $C_{23}H_{46}O_2$ und eine amorphe tanz $(C_5H_5O_2)_x$, von der Farbe des Goldschwefels. Beim Schmelzen mit Kali werden isensäure, Buttersäure und Oxalsäure gebildet. — Scheint der wirksame Bestandtheil als Bandwurmmittel benutzten Kosso's zu sein.

Acetylkosin $C_{43}H_{50}O_{16} = C_{31}H_{32}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *Darstellung.* Aus Kosin und Essiganhydrid (F., B,).

Lactucerin $C_{20}H_{32}O_2$. *Vorkommen.* Im (deutschen) Lactucarium (dem eingeneten Milchsafte aus den Stengeln von Lactuca virosa) (THIEME, LUDWIG, *J.* 1847/48, HESSE, *Neues Handw. d. Chem.* 4, 8). — *Darstellung.* Man extrahirt deutsches Lactum mit Ligroïn, verdunstet den Auszug und entzieht dem Rückstande durch kochenden hol das Lactucerin (HESSE). — Mikroskopische Nadeln. Sintert gegen 195° zusammen schmilzt bei 210°. Leicht löslich in heifsem Ligroin, in Aether, $CHCl_3$, Benzol, ger in kaltem Alkohol. Indifferent; geruch- und geschmacklos. Rechtsdrehend, für Lösung in $CHCl_3$ und bei $p = 2$, $t = 15°$ ist $[\alpha]_D = + 49{,}1°$. Zersetzt sich nicht Kochen mit Kalilauge; zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Lactyalkohol.

Lactycerylalkohol $C_{18}H_{30}O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Lactucerin mit Kali SE). $C_{20}H_{32}O_2 + H_2O = C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ C_{18}H_{30}O$. — Nadeln. Schmelzp.: Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. l bei längerem Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Lactucerin zurück verwandelt(?).

Lactucon $C_{15}H_{24}O$ (?). Ist von LENOIR (*A.* 60, 83) aus deutschem Lactucarium, h Auskochen mit Alkohol, isolirt worden. — Feine Prismen. Schmelzp.: 150—200°. slich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt, im Kohlenstrome, gröfstentheils unzersetzt. Krystallisirt am besten aus Petroleum (das Lactuscheidet sich aus Ligroïn in hyalinen Massen ab). Indifferent.

Gallactucon $C_{14}H_{24}O$. *Vorkommen.* Im französischen Lactucarium aus uca altissima (FRANCHIMONT, *B.* 12, 10). — *Darstellung.* Französisches Lactucarium nach einander mit Wasser, verdünntem Alkohol und Alkohol von 90% ausgezogen. In Letzteren geht das Lactucerin über und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt NCHIMONT). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 296°. Unlöslich in Wasser, er löslich in Alkohol, leicht in Ligroïn. Schmelzp.: 296° (F.). Lässt sich im Kohlenstrome gröfstentheils unzersezt sublimiren. Geschmacklos; nicht giftig. Wird nicht h Metallsalze gefällt. Wird von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. säureanhydrid wirkt selbst bei 200° nicht ein. Liefert beim Behandeln mit P_2S_5 Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$.

Lactucin. *Vorkommen.* Im Lactucarium von Lactuca sativa (AUBERGIER, *Berz. esb.* 24, 522) und besonders von L. altissima (AUBERGIER, *A.* 44, 299; vrgl. WALZ, 2, 85). — *Darstellung.* Man rührt Lactucarium mit 1½ Thln. heifsen Wassers an, filtrirt 4 Tagen ab, behandelt den Rückstand nochmals mit kaltem Wasser und kocht ihn dann nal mit erneuten Wassermengen aus. Die wässrigen Auszüge werden auf die Hälfte des mens verdampft, die beim Stehen sich ausscheidende terpentinartige Masse in heifsem Wasser t und heifs mit Bleiessig gefällt. Man entbleit das Filtrat mit H_2S, dampft ein und reinigt ausgeschiedene Lactucin durch Umkrystallisiren aus Weingeist (LUDWIG, KROMAYER, *J.* , 493). — Perlmutterglänzende Blättchen oder rhombische Tafeln (KROMAYER, *J.* , 744). Schmeckt rein bitter. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und Wasser. t flüchtig.

Laserpitin $C_{24}H_{36}O_7$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Laserpitium latifolium DMANN, *A.* 135, 236). — *Darstellung.* Die trockene Wurzel wird zweimal mit dem elten Gewicht Alkohol (von 80%) bei 60° ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und vom stand die harzige, obere Schicht abgegossen. Dieselbe scheidet nach mehrtägigem Stehen pitin ab, das man mit schwachem Weingeist wäscht, dann in Alkohol löst und mit alkohom Bleiacetat fällt. Es werden hierdurch harzige Beimengungen entfernt. — Rhombische nen. Schmelzp.: 114°. Geruch- und geschmacklos. 1 Thl. Laserpitin löst sich bei ' in 3,59 Thln. Aether; in 8,99 Thln. absolutem Alkohol; in 12,34 Thln. CS_2; in 3 Thln. Alkohol (von 85°); sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Unlöslich in Wasser, Alka- und verdünnten Säuren. Sublimirt unzersetzt. Wird nicht durch Metallsalze ge- . Verdünnte Mineralsäuren wirken nicht ein. Zerfällt beim Erhitzen mit alkohoer Kalilauge in Laserol und Angelikasäure. $C_{24}H_{36}O_7 + H_2O = C_{14}H_{22}O_4 + 2C_5H_8O_2$.

Laserol $C_{14}H_{22}O_4$. Bräunliche, harzige Masse, die bei längerem Stehen krystallinisch . Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich lkalien und daraus durch Säuren fällbar.

Laurin (Lorbeercampher) $C_{22}H_{30}O_3$. *Vorkommen.* In den Loorbeeren (BONASTRE,

Berz. Jahresb. 5, 263; DELFFS, *A.* 88, 354). MARSSON (*A.* 41, 329) fand kein L in den Loorbeeren, und ist daher das Vorkommen desselben vielleicht vom Alter u. der Loorbeeren abhängig. — *Darstellung.* Die entschälten und zerstoßenen Loorbeeren zwei- bis dreimal mit Alkohol (von 85—90%) ausgekocht und die Auszüge heiß filtrirt. Erkalten krystallisirt Laurostearin aus, und das Filtrat von diesem giebt bei freiwi Verdunsten Laurin, das man abpresst und aus Alkohol umkrystallisirt (DELFFS). — Prisma Krystalle. Geschmack- und geruchlos. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist Indifferent.

57. Ligustron. *Vorkommen.* In der Rinde von Ligustrum vulgare (REINSCH, *J.* 1 787). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit heißem Wasser ausgekocht, die Lösung mi essig gefällt und das Filtrat, nach dem Behandeln mit H_2S, zum Syrup verdunstet. Kohle entzieht man dem Syrup Ligustopikrin und dann durch Aether Ligustron (KR *Gm.* 7, 1095). — Nadeln. Schmilzt etwas über 100° und destillirt bei 260—280°. löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmeckt bitter. Reducirt ammoniak Silberlösung.

58. Limonin $C_{22}H_{26}O_7$. *Vorkommen.* In den Apfelsinen- und Citronenkerne NAYS, *A.* 40, 317; SCHMIDT, *A.* 51, 338). — *Darstellung.* Die zerschlagenen Kern mit kaltem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperat gelassen. — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 275° (PATERNÒ, OGLIALORO 685). Sehr schwer löslich in Wasser, Aether und Ammoniak, etwas leichter in säuren, viel leichter in Alkohol und Essigsäure, am leichtesten in Kalilauge un durch Säuren unverändert fällbar. Schmeckt bitter. Löslich in Vitriolöl mit Farbe. Wird nicht durch Metallsalze, wohl aber durch Pikrinsäure gefällt. ständig gegen Oxydationsmittel. Zerlegt nicht $BaCO_3$ (SCHM.), bildet aber mit eine Verbindung, welche nicht durch CO_2 zerlegt wird (P., O.).

59. Linin. *Vorkommen.* In Linum catharticum (SCHRÖDER, *J.* 1860, 546; vrg STECHER, *Berz. Jahresb.* 21, 389; 23, 504; 24, 528). — *Darstellung.* Die Pflanz verdünnter Kalkmilch digerirt, die Lösung mit HCl gefällt, das Ganze mit Aether au und der Aether verdunstet. — Seideglänzende Kryställchen. Sehr wenig löslich i sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in Essigsäure und $CHCl_3$. intensiv bitter.

60. Lycostearon $C_{15}H_{30}O_2$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Lycopodienb Lycoresin, in Lycopodium Chamaecyparissus (KAMP, *A.* 100, 300). — *Darstell* Kraut wird mit Alkohol ausgezogen, der meiste Alkohol verdunstet, die ausgeschie erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und hierauf wiederholt in kochende gelöst. — Amorphe, stärkemehlartige Masse. Geschmacklos. Fängt bei 7 schmelzen an und ist bei 100° geschmolzen. Unlöslich in kaltem Wasser; lö kochendem und scheidet sich beim Erkalten gallertartig ab. Wenig löslich Alkohol und Aether, leicht in Alkalien.

Lycoresin $C_9H_{18}O$. Findet sich in den Mutterlaugen von der Darst Lycostearons. — Mikroskopische Nadeln und Prismen. Schmilzt unter Zers 170°. Aeußerst wenig löslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in Al Aether, sehr wenig in kalten Alkalien. Beim Erhitzen mit Alkalien tritt Zers Wird von CrO_3 sofort oxydirt.

Lycopodienbitter. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und no in Alkohol und Aether. Schmeckt äußerst bitter. Färbt sich mit Jodtinktur roth; in concentrirten Lösungen entsteht ein bräunlichrother, flockiger Ni Reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefel ist daher wahrscheinlich ein Glukosid.

61. Mangostin $C_{20}H_{22}O_5$. *Vorkommen.* In den Fruchtschalen von Garcini tana (Ostindien) (SCHMID, *A.* 93, 83). — *Darstellung.* Die Fruchtschalen werd Wasser und dann mit Alkohol ausgekocht. Aus den alkoholischen Auszügen scheidet Stehen, Mangostin ab, das man in heißem Alkohol löst und mit Wasser bis zur T setzt. Dann scheidet sich zunächst ein Harz und später Mangostin ab. — Dünne, Blättchen. Geschmacklos. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, leicht Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrünschwarze Färb lich in Alkalien. Reducirt die Lösungen edler Metalle. Wird von conc. Sa zu Oxalsäure oxydirt. Wird nur durch Bleiessig gefällt; versetzt man eine al Mangostinlösung mit alkoholischem Bleiacetat und etwas NH_3, so entsteht gelatinöser Niederschlag $5PbO.4C_{20}H_{22}O_5 + H_2O$, der sich nicht in Wasser, in Alkohol löst.

62. Marrubiin. *Vorkommen.* In Marrubium vulgare (KROMAYER, *J.* 1861

stellung. Man erschöpft das Kraut dreimal mit heifsem Wasser, behandelt die zum Syrup ...npften Auszüge wiederholt mit Alkohol und schüttelt die alkoholische Lösung, nach Zu...on viel NaCl, mit $^1/_8$ Volumen Aether, der bei freiwilligem Verdunsten das Marrubiin ...lässt (HARMS, *J.* 1863, 593). — Grofse Tafeln (aus Aether), Nadeln (aus Alkohol). ...det sich aus heifsen Lösungen zum Theil amorph ab; durch freiwilliges Ver...ten der alkoholischen Lösungen geht das amorphe Marrubiin aber wieder in den ...allinischen Zustand über. Schmelzp.: 160° (K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ... löslicher in heifsem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien ... verändert. Wird von Metallsalzen nicht gefällt.

Myroxocarpin $C_{24}H_{34}O_3$. *Vorkommen.* Im weifsen Perubalsam (STENHOUSE, *A.* 306). — *Darstellung.* Man digerirt den Balsam mit Alkohol, lässt die alkoholische ...ng 12 Stunden stehen und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus ...hol. — Lange, breite, dünne, rhombische Prismen. Schmelzp.: 115°. Unlöslich in ...ser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Sublimirt unter starker Zer...ung und Bildung von Essigsäure und Harz. Sehr beständig; wird von Säuren und ...alien wenig angegriffen. Concentrirte Salpetersäure erzeugt allmählich Oxalsäure.

Olivil $C_{14}H_{18}O_5 + H_2O$. *Vorkommen.* Im Gummi des Olivenbaumes (PELLETIER, ..., 31; SOBRERO, *A.* 54, 67). — *Darstellung.* Man erschöpft das Gummi mit Aether und ...eht dem Rückstande das Olivil durch kochenden Alkohol. — Krystallisirt aus absolutem ...hol wasserfrei; aus Wasser mit 1 Mol. H_2O. Verliert im Vacuum $^1/_2$ Mol. H_2O. ...nelzp.: 118—120°; die erstarrte Substanz schmilzt wieder bei 70°; krystallisirt man ...ber aus Alkohol um, so nimmt sie wieder den Schmelzpunkt 118—120° an (S.). ...ich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, leicht in Alkalien. Liefert bei der Destil...n ein Oel (Pyrolivilsäure), identisch mit Nelkensäure (?). Wird von Oxydations...eln leicht angegriffen; mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Reducirt sehr leicht ...fer- und Silbersalze. Beim Erwärmen im Salzsäurestrome oder beim Übergiefsen Vitriolöl entsteht ein rother, amorpher Körper (Olivirutin), der in Alkalien löslich Beim Erhitzen mit 25 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) entstehen Methyl...l, Aethyljodid und eine schwarze, amorphe Substanz (AMATO, *B.* 11, 1251).

Onocerin $C_{12}H_{20}O$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Ononis spinosa (HLASI...z, *J.* 1855, 717). — *Darstellung.* Man verdampft das alkoholische Decokt der Wurzel dünnen Syrup und krystallisirt die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle Alkohol um. — Verfilzte Krystallhärchen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in ...ier, löslich in kochendem Alkohol. Wird von Alkalien und Säuren nicht verändert. ...ch Chlor entsteht

Dichloronocerin $C_{12}H_{18}Cl_2O$, ein in Wasser und Alkohol unlösliches, in Aether ...t lösliches Harz.

Ostruthin $(C_{14}H_{17}O_2)x$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Imperatoria Ostruthium ...RUP, *A.* 183, 321). — *Darstellung.* Ein- bis zweijährige Imperatoriawurzel wird mit ...hol von 85—90% bei 50—60° digerirt; die alkoholischen Auszüge verdampft man zum ...p und behandelt diesen mit einem Gemisch aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Ligroïn. Die ...ische Lösung wird mit Ligroïn versetzt so lange noch Harz ausfällt und verdunstet dann Lösung an der Luft. Das ausgeschiedene Ostruthin wird noch einmal mit Aether und Ligroïn ...nigt und dann aus Aether umkrystallisirt. Ausbeute: 0,6%. — Trikline Krystalle. Schmelzp.: ... Fast geschmacklos. Kaum löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in Benzol Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in wässrigem Alkohol fluorescirt ... Inaktiv. Löst sich in kalihaltigem Wasser mit gelber Farbe und stark blauer ...orescenz; wird aus dieser Lösung durch CO_2 gefällt. Wird von Metallsalzen nicht ge... Verbindet sich mit Salzsäure. Liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ...hninsäure. Chlor und Brom wirken substituirend. Beim Schmelzen mit Kali werden ...orcin, Essigsäure und wenig Buttersäure gebildet. — $C_{14}H_{17}O_2.HCl$. *Darstellung.* leitet trocknes Salzsäuregas in eine alkoholische Ostruthinlösung. — Blumenkohlartige ...stalldrusen (aus Aether). Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; wird ... Kochen mit Wasser partiell zersetzt; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, ...g löslich in Ligroïn. Die Lösungen reagiren neutral. Scheidet sich aus der Lösung in ...ol, $CHCl_3$ oder in kochendem Alkohol harzig aus und wird dann nicht wieder krystallinisch. ...lien scheiden sofort Ostruthin ab. — Die Verbindung mit HBr bildet kugelige Aggregate ist viel zersetzbarer als die salzsaure Verbindung. — HJ scheidet mit Ostruthin sofort ab.

Acetylostruthin $(C_{16}H_{19}O_3)x = C_{14}H_{16}(C_2H_3O)O_2$. *Darstellung.* Aus Ostruthin und ...säureanhydrid (G.). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 78°. Unlöslich in ...endem Wasser, löslich in Alkohol, in jedem Verhältniss löslich in Aether, Benzol $CHCl_3$.



69. **Pachymose** $C_{10}H_{24}O_{14}$. *Vorkommen.* In Pachyma pinctorum Schwamme (CHAMPION, *J.* 1872, 789). — Unlöslich in Wasser. Die giebt mit Kalk- und Bleisalzen unlösliche Verbindungen. Reducirt, mit verdünnter Salzsäure, alkalische Kupferlösung und ist daher viel

70. **Panaquilon** $C_{20}H_{42}O_{15}$. *Vorkommen.* In der amerikanischen Panax quinquefolius) (GARRIGUES, *A.* 90, 231). — *Darstellung.* Man erh wässrigen Auszug der Wurzel, filtrirt, dunstet das Filtrat stark ein und fäl Der Niederschlag wird in absolutem Alkohol gelöst. — Amorphes, gelbe bittersüfs. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether Metallsalze, wohl aber durch Tannin gefällt. Löslich in Vitriolöl u der Lösung wird durch Wasser Panakon gefällt. Zerfällt beim Erh Salpetersäure in CO_2 und Panakon. $C_{20}H_{42}O_{15} = CO_2 + C_{19}H_{30}O_7 +$

Panakon $C_{19}H_{30}O_7$ (?). Mikroskopisches Krystallpulver. Unlös Aether, löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe concentrirter Salpetersäure Oxalsäure.

71. **Peucedanin** (Imperatorin) $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.O.C_6H$ *Vorkommen.* In der Wurzel von Peucedanum officinale (SCHL BOTHE, *J.* 1849, 475) und von Imperatoria Ostruthium (WACKEN 1854, 638). — *Darstellung.* 1 Thl. der zerkleinerten Wurzel von Peuc sechs Tage lang mit 3 Thln. Alkohol (von 90%) in gelinder Wärme dig lische Lösung verdunstet. Das ausgeschiedene Peucedanin wird in Aether Ligroïn versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet (HEUT, *A.* sechsseitige, rhombische Prismen. Schmelzp.: 76° (HEUT); schmilzt b dem Erstarren wieder bei 74—75° (HLASIWETZ, WEIDEL, *A.* 174, 69). sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sehr leicht in CS_2 leicht in heifsem Eisessig, löslich in Aether. Geschmacklos. Liefert Salpetersäure Nitropeucedanin, Oxalsäure und Styphninsäure. Zer mit Salzsäure sehr leicht in Oroselon $C_{14}H_{12}O_4$ und Methylchlorid. $C_{14}H_{12}O_4 + 2CH_3Cl$. Auch beim Kochen mit verdünnter Schwefel abgespalten. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Ameisen beim Schmelzen mit Kali wird wenig Resorcin gebildet.

Nitropeucedanin $C_{12}H_{11}NO_5$ (?). *Darstellung.* Man lässt Peuc petersäure (spec. Gew. = 1,3) 12 Stunden lang kalt stehen und trägt d mählich in erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,21) ein, bis jedesmal

a 180° und kommt bei 190° in teigiges Schmelzen. Schmeckt bitter. Wenig löslich ltem Wasser, mehr in siedendem, wenig in Aether, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und oniak. — Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat und NH_3 einen gelblichgen Niederschlag $Pb(C_{14}H_{15}O_5)_2.2PbO$.

Physodin $C_{10}H_{10}O_7$ (?). *Vorkommen.* In der Flechte Parmelia physodes (GERDING, 56, 686). — Krystallinisch. Geht beim Behandeln mit Vitriolöl oder durch Erwärmen . 25° in rothes Physodeïn $C_{10}H_8O_6$ über.

Pikrolichenin $C_{12}H_{20}O_6$. *Vorkommen.* In der Flechte Variolaria amara (ALMS, 61; VOGEL, *J.* 1857, 515). — *Darstellung.* Man zieht die Flechte rasch mit Alkohol, elinder Wärme, aus, verdunstet das alkoholische Extrakt und krystallisirt das nach einiger ausgeschiedene Pikrolichenin aus Alkohol um. — Kleine, glänzende, rhombische Pyran. Spec. Gew. = 1,176. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, er, CS_2. Löslich in Alkalien, wenig in Pottasche. Die alkalischen Lösungen färben an der Luft roth. Schmeckt intensiv bitter.

Pikrotoxin (Pikrotoxinin) $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$. *Vorkommen.* In den Kokkelsern (den Samenkörnern von Menispermum cocculus) (BOULLAY; PELLETIER, COUERBE, 0, 103), neben Pikrotin und Anamirtin (BARTH, KRETSCHY, *M.* 1, 98) (s. u.). — *stellung.* Die Kokkelskörner werden zweimal mit siedendem Alkohol ausgezogen, die alkochen Lösungen verdunstet, der Rückstand mit Wasser gekocht und die wässrige Lösung mit Bleizucker gefällt. Das mit H_2S entbleite Filtrat wird eingedampft und das ausgeschiedene otoxin zunächst aus Wasser, dann aus Benzol und endlich wieder aus Wasser wiederholt umkryssirt (BARTH *J.* 1863, 586; BARTH, KRETSCHY). — Durch wiederholtes 6-stündiges Aufkochen mit 50-fachen Menge Benzol lässt sich aus käuflichem Material das reine, in Benzol leichter lösliche, otoxin ausziehen. Ungelöst bleibt Pikrotin (SCHMIDT, LÖWENHARDT, *B.* 14, 818). — rk glänzende, rhombische Prismen. Schmelzp.: 201° (B., K.). 100 Thle. Wasser lösen 15—18° 0,14 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 0,359 Thle. (SCH., L.). Wird Vitriolöl allmählich intensiv orangeroth gefärbt. Schmeckt ausnehmend bitter; sehr ig. Reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. udelt sich beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung in isomeres Pikrotoxid Beim Einleiten von HCl in eine siedende alkoholische Lösung entsteht ein riger Körper. Wandelt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder Benzol in einen per $4C_{15}H_{16}O_6.H_2O$ um, der bei 195° schmilzt, isomorph mit Pikrotoxin und ebenso ig ist. Zersetzt sich, in verdünnter Kalilauge gelöst, schon nach 2 Stunden völlig. halten von Pikrotoxin gegen Salpeterschwefelsäure: BARTH, KRETSCHY, *M.* 2, 803.

Pikrotoxid $C_{15}H_{16}O_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pikrotoxin mit Acetylrid oder beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Pikrotoxinlösung (PATERNÒ, IALORO, *B.* 10, 83, 1100). — Krystallinisch. Schmilzt oberhalb 310°. Unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Brompikrotoxin (Brompikrotoxinin) $C_{15}H_{15}BrO_6$. *Darstellung.* Durch Eintragen Brom in eine ätherische Lösung von Pikrotoxin oder Pikrotoxinin (S. 1858) (PATERNÒ, IALORO, *B.* 10, 1100; SCHMIDT, LÖWENHARDT). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt , ohne zu schmelzen, oberhalb 240° (P., O.). Schmilzt bei 245° (SCHMIDT, LÖWENRDT). In Wasser fast unlöslich.

Pikrotin $C_{25}H_{30}O_{12}$ ($C_{21}H_{24}O_{10}$?). Findet sich in den Kokkelskörnern in doppelt so ser Menge wie Pikrotoxin (BARTH, KRETSCHY). — Krystallisirt mit $3^1/_2 H_2O$ in rhomhen Krystallen; krystallisirt auch mit $2^1/_2 H_2O$ und mit $5^1/_2 H_2O$. Beginnt unter ker Gelbfärbung bei 245° zu schmelzen und ist bei 250—251° völlig geschmolzen. Thle. Wasser lösen bei 15—18° 0,156 Thl.; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 12 Thle. (SCHMIDT, LÖWENHARDT). Schmeckt sehr bitter. Nicht giftig. Reirt in der Hitze FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bleibt beim hen mit Wasser oder Benzol unverändert. Auch beim Einleiten von Salzsäuregas ine alkoholische Pikrotinlösung tritt keine Umwandlung ein. Zersetzt sich, in vernter Kalilauge gelöst, langsamer als Pikrotoxin (erst nach 24 Stunden). Verhalten en Salpeterschwefelsäure: BARTH, KRETSCHY, *M.* 2, 802.

Das von PATERNÒ und OGLIALORO (*B.* 10, 1100) beschriebene Pikrotoxidhydrat durch Pikrotoxin verunreinigtes Pikrotin (BARTH, KRETSCHY). Es liefert beim Bedeln mit Acetylchlorid Diacetylpikrotid $C_{25}H_{28}(C_2H_3O)_2O_{12}$ (?), das aus Alkohol bei 202° schmelzenden Blättchen krystallisirt (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685).

Anamirtin $C_{19}H_{24}O_{10}$. Findet sich in sehr kleiner Menge in den Kokkelskörnern l sammelt sich in den wässrigen Mutterlaugen von der Darstellung des Pikrotoxins l Pikrotins an. Es ist durch seine Schwerlöslichkeit in $CHCl_3$ und Benzol ausgezeichnet. meckt nicht bitter. Nicht giftig. Reducirt weder Kupfer- noch Silberlösung. Bräunt bei 260°, schwärzt sich vollständig, ohne zu schmelzen, bei 280° ([illegible]).

Pikrotoxin $C_{30}H_{40}O_{16}(C_{30}H_{34}O_{13}$?). Nach PATERNÒ
LÖWENHARDT sind Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ und Pikrotin n
Kokkelskörnern vorkommenden Pikrotoxins. $C_{30}H_{40}O_{16}$
„Pikrotoxin" $C_{30}H_{40}O_{16}$ hält kein Krystallwasser. Schmelz
beim Kochen mit Benzol in Pikrotoxinin und Pikrotin.
in Berührung entstehen Acetylpikrotoxin, Pikrotoxinin,
L.). Salzsäuregas, in eine ätherische Pikrotoxinlösung
Pikrotin. Mit Brom entstehen sofort Brompikrotoxinin
Behandeln mit alkoholischem Kali oder Schmelzen
Oxalsäure und Harze gebildet.

Die früheren Untersuchungen über Pikrotoxin sind
führten Körper angestellt und dürften sich wesentlich a
kommende Pikrotin beziehen. „Pikrotoxin" löst sich in
in 150 Thln. Wasser von 14° (PELLETIER, COUERBE); l
Erwärmen der alkalischen Lösung tritt Zersetzung ein
nicht durch Aether entzogen, dies geschieht erst nach
α_j = -28,1° (BOUCHARDAT, BOUDET, *J.* 1853, 194); sp
holischer Lösung) für eine Säule von 1 mm Länge =
587). - Nach BARTH (*J.* 1863, 586) liefert Pikrotoxin b
säure. Mit Brom entsteht ein leicht zersetzbarer Körper
mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine Säure $C_{12}H_{1}$
wird Nitropikrotoxin $C_{12}H_{13}(NO_2)O_5$ gebildet, das aus
tallisirt. Verhalten von Pikrotoxin (Pikrotin?) gegen
anhydrid: PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685.

Reaktion auf Pikrotoxin (?). Eine trockne M
und 3—4 Thln. KNO_3 wird mit Vitriolöl durchfeuchtet
übersättigt. Niederschlag und Lösung färben sich hierb
1862, 628).

Nachweis von Pikrotoxin (im Bier): LANGLEY;
J. 1868, 796 und 893; BLAS, *J.* 1872, 936; DEPAIRE, *J.*
Reaktionen auf Pikrotoxin unsicher sind, wird allgemei
Aether u. s. w. ausgezogenen Pikrotoxin physiologische V

76. Primulacampher $C_{11}H_{12}O_5$. *Vorkommen.* In
Wird durch Destillation der Wurzel mit Wasser erhalte
Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 49°. Siedet oberhal
löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die
Eisenchlorid violett. Riecht anisartig. Liefert beim K
Behandeln mit Chromsäuregemisch Salicylsäure.

77. Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$. *Bildung.* Bei der tr
harzes (PELLETIER, DEVILLE, *A.* 52, 402; EBERMAYE
106, 381) und der Guajakharzsäure (HLASIWETZ, *A.*
destillirt gröblich zerstoßenes und mit Bimssteinstücken ge
eisernen Retorte und unterwirft die Oelschicht des Destilla
Wasserdämpfen. Hierbei geht zunächst Guajol, dann Guaja
Aus dem Guajakol scheidet sich nach mehrmonatlichem Steher
absolutem Alkohol umkrystallisirt (WIESER, *M.* 1, 595). -
Schmelzp.: 180,5°; Siedep.: 258° bei 80—90° mm; I
(WIESER). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser
leicht in Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefä
dunkelblauer Farbe; aus der Lösung werden durch Wa
Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Guajen $C_{12}H_{12}$.
steht zunächst ein Körper $C_{12}H_{12}O_2$ und bei längere
einer in Nadeln krystallisirenden Säure, die in siedend
ist und mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette F
Scheidet sich als Pulver ab, beim Eintragen von Kalium
absolutem Aether (W.).

Diacetylpyroguajacin $C_{22}H_{22}O_5 = C_{18}H_{16}(C_2H_3O$
guajacin und Acetylchlorid (WIESER). — Glänzende Nadeln

Dibenzoylpyroguajacin $C_{32}H_{26}O_5 = C_{18}H_{16}(C_7H_5O$
undeutlich (aus Eisessig). Schmelzp.: 179° (W.).

Tribrompyroguajacin $C_{18}H_{15}Br_3O_3$. *Darstellung*
eine eisessigsaure Lösung von Pyroguajacin (W.). — Röth
Nadeln. Schmelzp.: 172°. Sehr schwer löslich in abso

erbindung $C_{12}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Pyroguajacin mit Kali ER). — Krystalle. Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in ı, sowie in Alhohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blau; nach einiger Zeit entsteht ein blaugrauer Niederschlag und die Lösung wird . Geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Guajen $C_{12}H_{12}$ über. Liefert mit Acetyl- ein krystallisirtes Acetylderivat.

rroxanthin $C_{15}H_{12}O_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation des Holzes (SCANLAN, 7, 94; GREGORY, *A.* 21, 143), selbst wenn das Holz nur auf 200° erhitzt wird *B.* 10, 936; *J.* 1880, 702). Findet sich daher im rohen Holzgeiste. — *Darstel-* Die bei 160—175° siedenden Antheile des rohen Holzgeistes werden mit $^1/_4$ Vol. conc. auge (1 : 4) geschüttelt und dann für sich mit Wasserdämpfen destillirt. Der nicht flüch- ckstand wird beim Erkalten fest; man wäscht ihn mit kaltem Alkohol und krystallisirt siedendem Alkohol um (HILL; vgl. SCHWEIZER, *J.* 1847/48, 669). — Lange, orange- Nadeln mit bläulichem Schimmer (aus Alkohol); monokline Prismen (aus Benzol). zp.: 162° (H.). Unlöslich in Wasser und Alkalien. Löslich in conc. Schwefelsäure rpurfarbe, in Eisessig mit gelber Farbe. Ziemlich schwer löslich in CS_2 und Aether, enig in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Nicht unzersetzt flüchtig; im Luft- sublimirbar. Geht beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure in farbloses Hydro- anthin über, das bis jetzt nicht in Pyroxanthin zurück verwandelt werden konnte *B.* 11, 459). Trocknes Brom erzeugt Dibrompyroxanthintetrabromid; mit wässrigem entsteht ein bromhaltiges Oxydationsprodukt.

ıch SCHWEIZER entsteht das Pyroxanthin durch die Einwirkung von Alkali auf im Holzgeiste enthaltenes **Pyroxanthogen.** Dieses ist ölig, wird bei —28° fettartig estillirt unter starker Zersetzung. Es ist schwerer als Wasser und darin schwer es löst sich leicht in Alkohol und Aether.

brompyroxanthintetrabromid $C_{15}H_{10}Br_2O_3.Br_4$. *Darstellung.* In ein Gemisch Thl. Pyroxanthin und 10 Thln. CS_2 giebt man die Lösung von $3^1/_2$ Thln. Brom in $3^1/_2$ S_2 und krystallisirt die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle aus $CHCl_3$ um (HILL). ine, trikline Nadeln (HILL, *J.* 1880, 703). Sehr schwer löslich in CS_2 und Aether, n kaltem Chloroform und Benzol, sehr wenig in Alkohol und Eisessig. Zersetzt ıon unter 100°, unter Bildung von HBr. Geht beim Erwärmen mit Phenol oder mit absolutem Alkohol und fein gepulvertem Antimon über in

brompyroxanthin $C_{15}H_{10}Br_2O_3$. Hochgelbe, monokline Nadeln (aus $CHCl_3$). t sich beim Schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, ziem- ılich in Aether und CS_2, sehr leicht in Benzol, Eisessig und $CHCl_3$. Löst sich in ol mit blauer Farbe. Liefert, in CS_2 gelöst, mit Brom das Tetrabromid.

assiin $C_{10}H_{12}O_3$. *Vorkommen.* In dem Holze von Quassia amara und Q. excelsa ERS, *A.* 21, 41). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt des Holzes wird bis auf $^3/_4$ wichte des angewandten Holzes eingedampft, dann mit gelöschtem Kalk einen Tag lang ıandelt und die filtrirte Lösung fast zur Trockne verdunstet. Den Rückstand zieht man ohol (von 80—90%) aus, verdunstet den Auszug zur Trockne, nimmt den Rückstand in m Alkohol auf und fällt durch Aether Beimengungen. — Sehr kleine Prismen. kt sehr bitter. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 0,45 Thle. Leicht löslich in Alko- mentlich in absolutem. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Salpetersäure oxydirt lsäure.

LDSCHMIDT und WEIDEL (*J.* 1877, 931) vermochten das Quassiin nicht darzustellen. s dem Quassiaholze dargestelltes Harz gab beim Schmelzen mit Kali Essigsäure otokatechusäure.

ercetagetin $C_{27}H_{22}O_{13} + 4H_2O$. *Vorkommen.* In den Blüthen verschiedener ıarten, namentlich Tagetes patula (LATOUR, MAGNIER, *Bl.* 28, 337). — *Darstellung.* then werden mit Alkohol (von 85%) erschöpft, die Lösung mit $^1/_5$ Volum Wasser ver- ann $^4/_5$ des Alkohols abdestillirt, der Rückstand abfiltrirt und an der Luft getrocknet. dann mit dem vierfachen Gewicht Sand vermengt, mit CS_2 (oder $CHCl_3$) extrahirt und mit Alkohol ausgekocht. Aus der mit Thierkohle behandelten, alkoholischen Lösung fällt rch Wasser Quercetagetin und krystallisirt dieses wiederholt aus wässrigem Alkohol um. ɔe Krystalle.

ercin (Eichenbitter). *Vorkommen.* In der Eichenrinde (GERBER, *A.* 48, — *Darstellung.* Man kocht Eichenrinde mit Kalkmilch aus, filtrirt heifs, versetzt das mit K_2CO_3, filtrirt wieder, dampft ein und behandelt den Rückstand mit Alkohol (von — Kleine, bitterschmeckende Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

ccellinin $C_{18}H_{16}O_7$. *Vorkommen.* In der Flechte Roccella tinctoria (STEN- *A.* 68, 69). — *Darstellung.* Die Flechte wird mit Kalkmilch ausgezogen, die Lösung



1 Thlr. heissem Wasser, vertheilt ihn in 0,05 Thln. wässrigen Ammonia
aus 3 Thln. starken Alkohols um (CALLOUD, *J.* 1849, 487). Die Kryst
abschluss getrocknet. Ausbeute: 1,5—3%. — Farblose, rhombische
(SACCHI, *J.* 1873, 845; WAAGE, *J.* 1873, 846; STRÜVER, *J.* 1876, 617;
form der Santoninderivate: STRÜVER, *J.* 1878, 821. Drehungsver
derivate: CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210. Die Krystalle färben
gelb. Spec. Gew. des Santonins = 1,247 bei 21° (TROMMSDORFF);
NASINI). Schmelzp.: 169—170° (SCHMIDT, *Z.* 1865, 320). Linksdrel
Lösung ist $[\alpha]_j$ = — 173,81° (HESSE, *A.* 176, 125); für die Chlorofor
171,37° (CARNELUTTI, NASINI). Die Concentration der Lösung äuſs
das Drehungsvermögen. Löslich in 5000 Thln. Wasser von 17,5°;
von 100°; in 43 Thln. Weingeist bei 22,5°; in 2,7 Thln. Weingeist
Aether von 17,5°; in 42 Thln. Aether von 40° (TROMMSDORFF). Le
Wird von Kaliumpermanganatlösung nicht angegriffen. Bei länge
petersäure entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure. Chlor wirkt su
eine eisessigsaure Lösung von Santonin eingetragen, scheidet roth
tionsproduktes $C_{15}H_{18}O_3.Br_2$ (?) ab (CANNIZZARO, SESTINI, *B.* 6. 12
mit Alkalien geht Santonin in die einbasische Santoninsäure $C_{15}H_{20}$
Kochen mit conc. Barytwasser entsteht die isomere Santonsäure. B
Lösung von Santonin einige Monate lang der Sonne ausgesetzt, so b
ester der zweibasischen Photosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. In eine
von Santonin bildet sich, an der Säure, freie Photosantonsäure. -
Santonin mit Zinkpulver entsteht Santonol $C_{15}H_{18}O$. Durch Kochen
und Phosphor wird Santonin zu santoniger Sonne reducirt. Beim Sch
man Ameisensäure, Propionsäure und Essigsäure (?) (BANFI, CHIOZZ
chlorid wirkt nicht auf Santonin ein. Färbt sich beim Uebergie
Kalilösung roth (charakteristisch). Beim Erwärmen mit Vitriolöl a
in Isosantonin über.

Chlorsantonin $C_{15}H_{17}ClO_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen v
wasser (SESTINI, *Bl.* 5, 202). — Krystalle. Färbt sich am Lichte l
Santonin.

Dichlorsantonin $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$. *Darstellung.* Man leitet Chl
theiltes, Santonin (SESTINI); man trägt $KClO_3$ in eine Lösung von Santoni
säure ein (HELDT). — Kleine, warzenförmig gruppirte Blättchen.
Löslich in 35,3 Thln. kochendem Alkohol (von 90%) und in 75,9
(S.). Färbt sich mit alkoholischem Kali fuchsroth und im direk

r); rhombische Krystalle. Schmelzp.: 160,5°; Siedep.: 238—240°. Löslich in ether und siedendem Wasser. Spec. Gew. = 1,1975. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ = + 118,76° Wird von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Krysıverändert aus Kalilösung. Verändert sich nicht am Lichte.

-α-**Metasantonin** $C_{15}H_{17}BrO_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von nin in $CHCl_3$ mit Brom. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 212° (CANNIZ-ɪNELUTTI).

om-α-**Metasantonin** $C_{15}H_{16}Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von α-Meta-t überschüssigem Brom (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *J.* 1880, 895). — Kleine Nadeln ıdem Wasser). Schmelzp.: 184°. Etwas löslich in kochendem Wasser, reich-$CHCl_3$ und Aether.

asantonin $C_{15}H_{18}O_3$. *Bildung.* Siehe α-Metasantonin. — Monokline Krysmelzp.: 136°; Spec. Gew. = 1,1649 (C., N.). $[\alpha]_D$ = + 118,76°. Verhält sich tylchlorid und PCl_5 wie die α-Modifikation.

-β-**Metasantonin** $C_{15}H_{17}BrO_3$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 114° (CANNIZ-ɪNELUTTI).

om-β-**Metasantonin** $C_{15}H_{16}Br_2O_3$. *Darstellung.* Aus β-Metasantonin und Brom 1880, 895). — Federbartförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 186°. Ziemlich ch in $CHCl_3$, wenig in Aether.

nid $C_{15}H_{18}O_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Santonsäure mit Abdestilliren der Essigsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 180°. Erhitzt ei auf 260°, so entsteht Parasantonid. Das Produkt wird mit Aether und ındelt, wobei nur Santonid — resp. Parasantonid — in den Aether übergeht ıRO, VALENTE, *J.* 1878, 826). Entsteht nur in kleiner Menge. — Rhombische Schmelzp.: 127°. Spec. Gew. = 1,1967; $[\alpha]_D$ = + 744,61° (C., N.). Wird von anhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Geht beim Kochen mit Kali in Meta-e über.

santonid $C_{15}H_{18}O_3$. *Bildung.* Siehe Santonid. — Rhombische Krystalle. : 110°. Spec. Gew. = 1,2015 bei 20° (gegen Wasser von 4°). Sehr wenig löslich l, ziemlich leicht in Essigsäureanhydrid, äußerst leicht in $CHCl_3$ (NASINI, *B.* Das Drehungsvermögen in $CHCl_3$ ist unabhängig von der Concentration und eratur (bei 0—40°); die Lösungen in Alkohol und Essigsäureanhydrid zeigen anderes Drehungsvermögen. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$ = 89,09° Wird von Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Geht beim Kochen uge oder Salzsäure in Parasantonsäure über.

ntonin. *Bildung.* Man erwärmt 1 Thl. Santonin 3 Stunden lang mit 10 Thln. uf dem Wasserbade und verdünnt dann mit Wasser (CANNIZZARO, VALENTE, 4). — Krystalle. Schmelzp.: 137—138°. Wird von Sodalösung in Metasantonin-geführt.

oninsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Santonin mit Kali- oder ge (HESSE, *B.* 6, 1280). Man übersättigt die alkalische Lösung mit HCl und ie Lösung mit Aether aus. — Rhombische Krystalle (Tafeln) (STRÜVER). Schwer kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol, ziemlich schwer , viel leichter in $CHCl_3$. Färbt sich nicht am Lichte. Reagirt stark sauer. i 120° in Wasser und Santonin; dieselbe Zerlegung erfolgt beim Erwärmen mit n Säuren, namentlich mit verd. Schwefelsäure. Linksdrehend (HESSE, *A.* 176, lkohol (von 97%) ist bei 22,5° α_j = — 25,82° und in Alkohol (von 80%) ist 6,46°.

e: HELDT. — $Na.C_{15}H_{19}O_4 + 3^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Man digerirt 1 Thl. Santonin hln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,33) und 4 Thln. Wasser, bis Auflösung erfolgt, und zur Krystallisation. — Große rhombische Krystalle (STRÜVER). Löslich in 3 Thln. kalten ıd in 4 Thln. Alkohol (von 90%) (LEPAGE, *J.* 1876, 618). Linksdrehend; in wässg und bei 22,5° ist α_j = — (18,70 + 0,33 p) (wo p = Gramme des Salzes in 100 ccm leutet) (HESSE). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Seideglänzende Masse, löslich in Wasser und - $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Pulver. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Wird durch Fällen von it Bleizucker erhalten.

onsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Bei zwölfstündigem Kochen von Santonin mit igtem Barytwasser (CANNIZZARO, SESTINI, *B.* 6, 1201; vrgl. HVOSLEF, *B.* 6, 1471). hombische Krystalle. Schmelzp.: 161—163° (C., S.), 171° (H.). Wenig löslich Wasser und CS_2, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Zersetzt sich tzen. Ist bis jetzt nicht wieder in Santonin zurückverwandelt worden. Spec. ,251. Linksdrehend; für eine Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$ = — 70,31° (C., N.). im Behandeln mit HJ einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ (Siedep.: 235—245°) und $C_{15}H_{25}J$ (CANNIZZARO, AMATO, *B.* 7, 1104). Giebt bei anhaltendem Kochen

mit HJ und Phosphor α- und β-Metasantonin. Bei meh
säure und Erhitzen des Rückstandes auf 180°, resp. 260°,
santonid. Wird von Natriumamalgam zu Hydrosantonsäu
der Destillation im luftverdünnten Raume in Metasantonsä
mit Acetylchlorid Acetylsantonsäure. — Die Salze $Na.C_{15}H_{19}$
in Alkohol sehr löslich und krystallisiren schwer. Die Salze
nur in Alkohol löslich und scheiden sich aus diesen Lösungen i
tallinisch erstarrenden Massen ab. — $Ag.C_{15}H_{19}O_4$. Weifser Ni

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. Rhombische K
86—86,5° (CANNIZZARO, *J.* 1873, 618). Spec. Gew. = 1,
Lösungen in $CHCl_3$) (C., N.).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$. Rhombisch
88—89° (SESTINI, *J.* 1873, 619). Spec. Gew. = 1,1481; [α
in $CHCl_3$) (C., N.).

Normalpropylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_7$. Dick
Siedet bei 220° im luftverdünnten Raume. $[\alpha]_D$ = — 39,34

Isobutylester $C_{19}H_{28}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_4H_9$. Nadeln (
Spec. Gew. = 1,1181. $[\alpha]_D$ = — 41,63° (C., N.).

Allylester $C_{18}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_5$. Glänzende B
Spec. Gew. = 1,1434. $[\alpha]_D$ = — 39,53° (C., N.).

Benzylester $C_{22}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_7H_7$. Schmelzp.: 8

Acetylsantonsäure $C_{17}H_{22}O_5 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_4$.
Kochen von Santonsäure mit überschüssigem Acetylchlori
Grofse prismatische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 13
wenig löslich in kaltem Aether, leichter in Alkohol, sehr l
bei längerem Kochen mit Wasser in Essigsäure und Santo
in Essigsäure und Santonin.

Acetat $C_{19}H_{26}O_7 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_4.C_2H_4O_2$ (?). Ent
und wird von dieser durch Aether getrennt, in welchem A
löslich ist (SESTINI). Kleine Warzen. Schmelzp.: 126
von Wasser in Essigsäure und Acetylsantonsäure zerlegt.

Chlorid $C_{15}H_{19}O_3.Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln
mit Acetylchlorid (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1877, 810; 187
talle (STR.). Schmelzp.: 170—171°. Spec. Gew. = 1,1644. [
mit Wasser Santonsäure und mit Alkohol Santonsäureäthy

Chlorid $C_{45}H_{54}Cl_3PO_{10} = (C_{15}H_{18}O_3Cl)_3.PO$. *Bildung.*
von Santonsäure in $CHCl_3$ mit PCl_5 (CANNIZZARO, CARNE
aus der Lösung in $CHCl_3$ durch Aether in feinen, seideartig
198°. Zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in HCl, H

Bromid $C_{15}H_{19}O_3.Br$. Trikline Krystalle. Schmelzp.:
Spec. Gew. = 1,4646. $[\alpha]_D$ = — 100,53° (C., N.).

Jodid $C_{15}H_{19}O_3.J$. Schmelzp.: 136° (C., V.). Spec. G

Metasantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Bei der Ox
mit Silberoxyd (CANNIZZARO, *J.* 1873, 620). Bei der De
luftverdünnten Raume; beim Kochen von Santonid mit Kali
Beim Behandeln von Isosantonin mit Sodalösung (CANNIZZ
— Rhombische Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei
Alkalisalze krystallisiren nicht und sind auch in Alkohol
Niederschlag; in Wasser mäfsig löslich.

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. *Darstellun*
mit Holzgeist und HCl (C., V.). — Monokline Tafeln. Schm

Chlorid $C_{15}H_{19}O_3.Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln
Acetylchlorid (C., V.). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.:

Parasantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Entsteht au
mit Natronlauge oder durch Auflösen in warmer, verdün
VALENTE, *J.* 1878, 825). — Grofse, rhombische Krystalle (aus
$[\alpha]_D$ = — 98,51° (für die Lösung in $CHCl_3$) (C., N.). Mäfsig
Geht beim Behandeln mit Acetylchlorid, Essigsäureanhyd
santonid über. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäur
santonin. Starke Säure; die Salze sind meist sehr leicht l
— Das Natriumsalz scheidet sich aus der wässrigen Lösung,
in glänzenden Blättchen ab. — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 130°). Sehr

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. Rhombische F
(C., V.). Spec. Gew. = 1,1777. $[\alpha]_D$ = — 15,21° (C., N.).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 172°. **as löslich in** siedendem Wasser, wenig löslich in Aether (C., V.). Spec. Gew. = 1,153. — — 99,98° (C., N.).

Normalpropylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_7$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: (CARNELUTTI, NASINI). Spec. Gew. = 1,1448. $[\alpha]_D = -91,27°$ (C., N.).

Photosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4 + H_2O$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht wenn alkoholische Santoninlösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Die Photosantonsäure wird erhalten durch 30—40tägiges Aussetzen einer Santoninlösung 70—80procentiger Essigsäure an die Sonne (SESTINI, *J.* 1876, 622). Die essigsaure ung wird mit dem 5—6fachen Volumen Wasser gefällt. — Rhombische Prismen. milzt bei raschem Erhitzen bei 125—130°, wird dann wieder, unter Wasserverlust, und schmilzt im wasserfreien Zustande bei 153°. Kaum löslich in kaltem Wasser, ht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wasserfreie Säure ist in Alkohol und Aether weniger ich als die wasserhaltige. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Pyro-tosantonsäure $C_{14}H_{20}O_2$. — Die Alkalisalze sind unkrystallisirbar, in Wasser und Alkohol ht löslich. — $(NH_4)_2.C_{15}H_{18}O_4 + 7H_2O$. Krystallinische Krusten (SESTINI, *J.* 1879, 664). $Ca(C_{15}H_{19}O_4)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Wird durch Eintragen von Marmor in eine gsaure Lösung von Photosantonsäure erhalten. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.C_{15}H_{18}O_4$ xH_2O. Wird durch Erwärmen des sauren Salzes mit Kalkmilch und Fällen der Lösung mit , erhalten. In Wasser sehr löslich, nicht in Alkohol. Reagirt alkalisch. — $Ba.C_{15}H_{18}O_4$ $2H_2O$. — $Ag_2.C_{15}H_{18}O_4$. Käsiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_4 = C_{15}H_{18}O_4.(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und hyljodid oder durch 30—40tägiges Aussetzen einer Lösung von 85 g Santonin in 6 l 65procigen Alkohols an die Sonne und Fällen der Lösung mit dem 6—8fachen Volumen einer 4procentigen Sodalösung (S.). — Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 67—68°.

Pyrophotosantonsäure $C_{14}H_{20}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Photosantonsäure einem Strome von CO_2 oder Wasserstoff (SESTINI, DANESI, *G.* 12, 83). $C_{15}H_{20}O_4 =$ $+ C_{14}H_{20}O_2$. — Krystalle. Schmelzp.: 94,5°. Löslich in Alkohol und Aether. Das yumsalz liefert bei der trocknen Destillation mit Barythydrat einen bei 222° siedenden lenwasserstoff $C_{13}H_{20}$. — $Ba(C_{14}H_{19}O_2)_2$. Krystallisirt.

Hydrosantonsäure $C_{15}H_{22}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Santonsäure mit riumamalgam (CANNIZZARO, *J.* 1876, 619). — Rhombische Krystalle (aus Aether). milzt unter Zersetzung gegen 170°. Rechtsdrehend. In Alkohol und Aether weniger ich als Santonsäure. Wird von Silberoxyd zu Metasantonsäure oxydirt. Geht beim itzen mit Essigsäure auf 140° in Hydrosantonid über; mit Acetylchlorid entsteht tylhydrosantonid. — $Na.C_{15}H_{21}O_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Monoe Krystalle.

Hydrosantonid $C_{15}H_{20}O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Hydrosantonsäure mit igsäureanhydrid; beim Erhitzen von Hydrosantonsäure mit Eisessig auf 140—150° NNIZZARO, VALENTE, *J.* 1878, 827). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 155—156°. rd von alkoholischer Kalilauge in Hydrosantonsäure übergeführt.

Acetylhydrosantonid $C_{17}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung Acetylchlorid auf Hydrosantonsäure (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1878, 827). — deln (aus Aether). Schmelzp.: 204—204,5°. Wenig löslich in Aether, fast unlöslich Wasser. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Hydrosantonamid.

Benzoylhydrosantonid $C_{22}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}(C_7H_5O)O_3$. *Bildung.* Wie bei Acetyllrosantonid. — Nädelchen. Schmelzp.: 156,5—157° (CANNIZZARO). Wird von Wasser ht zersetzt und nur schwer von Alkalien.

Hydrosantonamid $C_{15}H_{21}O_3.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Acetamid, resp. nzamid, beim Erhitzen von Acetyl- oder Benzoylhydrosantonid mit alkoholischem nmoniak auf 120—130° (CANNIZZARO, *J.* 1876, 620). — Krystallinische Flocken. milzt unter Zersetzung bei 190°. Etwas löslich in warmem Wasser, löslich in Alkohol, niger in Aether.

Santonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Santonin mit hem Phosphor und überschüssiger Jodwasserstoffsäure (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* , 1574). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 178—179°. Geht beim Erhitzen in s Anhydrid der isosantonigen Säure über. Liefert bei der Destillation über Zinkpulver methylnaphtol $C_{12}H_{11}(OH)$, Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$, Propylen und sehr wenig dol(?) (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* 13, 1517). Beim Erhitzen mit Barythydrat entht wesentlich Dimethylnaphtol.

Methylester $C_{16}H_{22}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.CH_3$. Schmelzp.: 82° (C., C.).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 117° (C., C.).

Aethylsantonige Säure $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}(C_2H_5)O_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von trium in eine ätherische Lösung von Santonigsäureäthylester scheidet sich eine krystalli-

nische Natriumverbindung ab, die mit Wasser sofort Santonigsäureester regenerirt. Du handeln derselben mit Aethyljodid bildet sich krystallinischer **Santonigsäurediäthylester**, der beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in Alkohol und äthylsaure Säure zerfällt (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* 12, 1574). — Lange Nadeln (aus wäss. Alkohol). Schmelzp.: 118°.

Isosantonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von santoniger Säure Bleibade entweicht Wasser; zurück bleibt ein in Alkohol und Aether unlösliches das sich nur langsam in warmer, alkoholischer Kalilauge löst. Aus der Lösung fällt isosantonige Säure (CANNIZZARO, CARNELUTTI). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: Verhält sich beim Erhitzen mit überschüssigem Barythydrat wie santonige Säure Natrium ist auf die ätherische Lösung des **Aethylesters** (Schmelzp.: 117°, *J.* 1880, ohne Wirkung.

Santonol $C_{15}H_{18}O$. *Bildung.* Entsteht in einer festen und einer flüssigen Modifikation beim Erhitzen von 1 Thl. Santonin mit 4 Thln. Zinkpulver im Wasserstoffstrom (SAINT-MARTIN, *J.* 1872, 807).

Das feste Santonol bildet eine stearinähnliche Masse, die gegen 135° schmilzt. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Schwefelsäure Sulfonsäure, deren Baryumsalz in Wasser löslich ist.

Das flüssige Santonol ist sehr veränderlich, bräunt sich an der Luft und die gleiche Löslichkeit wie das feste.

84. Scoparin $C_{21}H_{22}O_{10}$. *Vorkommen.* Neben Sparteïn, in Spartium Scoparium (STENHOUSE, *A.* 78, 15). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Pflanze wird e die beim Erkalten sich allmählich ausscheidende Gallerte in siedendem Wasser, u satz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt. — sich aus wässriger Lösung meist gallertartig ab, beim freiwilligen Verdunsten c holischen Lösung in kleinen, hellgelben Krystallen. Sehr wenig löslich in kaltem etwas mehr in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser und Weingeist leicht in Alkalien, leicht in Erden. Die Lösungen sind grüngelb. Beim Ko einer zur Lösung ungenügenden Menge von starkem Alkohol entsteht ein i Scoparin, das in Wasser und Alkohol schwerer löslich ist als das normale. Lösen in Alkalien und Fällen der Lösung mit Essigsäure geht das isoparin aber wieder in das gewöhnliche über. Färbt sich mit Chlorkalklösun grün. Liefert bei der Einwirkung von HNO_3 Pikrinsäure. Liefert beim Schm Kali Phloroglucin und Protokatechusäure (HLASIWETZ, *A.* 138, 190). $C_{21}H_{22}O$: $= C_6H_6O_3 + 2C_7H_6O_4 + CO_2 + 10H$.

85. Scrophularin. *Vorkommen.* In dem blühenden Kraute von Scrophula *L.* (WALZ, *J.* 1853, 567). Destillirt man die Pflanze mit Wasser, so gehen und ein fester Körper (Scrophularosmin) über. Die rückständige Lösung b durch Bleizucker und Bleiessig von Beimengungen und dampft dann ein. — Kry Schuppen. Löslich in Wasser. Schmeckt bitter.

In der Scrophularia aquatica *L.* ist ein anderer Bitterstoff enthalt

86. Smilacin (Pariglin) $C_{18}H_{30}O_6$ (?). *Vorkommen.* In der Sassaparillawur Sarsaparilla), und zwar in der Rinde mehr als im inneren Theile (THUBEUF, 14, 76; BATKA, *A.* 11, 305; POGGIALE, *A.* 13, 84; HENRY, *A.* 14, 77; PETER 74; 17, 166). Wird aus der Wurzel durch Auskochen mit Weingeist erhalten. - förmig vereinigte kleine Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkoh bei Siedehitze. Löslich in Alkalien.

87. Spergulin $(C_5H_7O_2)_x$. *Vorkommen.* In den Samen von Spergula vu Sp. maxima (HARZ, *J.* 1878, 960). — Amorph. Die alkoholische Lösung intensiv blau.

88. Strophantin. *Vorkommen.* In den Samen von Strophantus hispidu GALLOIS, *J.* 1878, 945). — Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

89. Tulucunin $C_{10}H_{14}O_4$. *Vorkommen.* In der Rinde von Carapa Tulucun (CAVENTOU, *J.* 1859, 583). — *Darstellung.* Das wässrige Extrakt der Rinde Syrup verdampft, dieser mit Weingeist (von 33°) erschöpft, der Auszug mit Kalkmi filtrirt und verdunstet. — Hellgelbe, amorphe Masse. Wenig löslich in Wasser Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, bl ebenso bei schwachem Erwärmen mit Wein- oder Oxalsäure.

90. Umbellol $C_8H_{12}O$ — s. Terpene S. 1784.

91. Urson $C_{10}H_{16}O$. *Vorkommen.* In den Blättern von Arbutus Uva ursi

1854, 659). In den Blättern einer neuholländischen Epacris-Art (ROCHLEDER, 32). — *Darstellung.* Die Blätter der Bärentraube werden mit dem gleichen Ge- :r ausgezogen und das sich aus dem Aether ausscheidende Pulver aus Alkohol um- – Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 198—200° (HLASIWETZ, *J.* Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in ıd Aether. Verbindet sich schwer mit PbO (ROCHLEDER).

nin. *Vorkommen.* In den Preisselbeeren (Vaccinium Vitis Idaea) (CLASSEN, 77). Wird durch Auskochen der frischen Pflanzen mit Wasser und etwas ten. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmeckt schwach bitter. Wird nicht essig oder Gerbsäure gefällt.

ı $C_{10}H_{24}O_4$ (?). *Vorkommen.* In der Rinde von Viscum album (REINSCH, 11). — *Darstellung.* Die abgeschabte, mit etwas Wasser zusammengestellte Rinde presst, das Filtrat erst mit Alkohol (von $90_0/^0$) und dann mit kaltem Aether be- lcher das Viscin aufnimmt. — Honigartige Masse; geschmacklos. Liefert bei lation ein bei 227—229° siedendes Oel (Viscen) u. a. Körper. Das Viscen it conc. Natronlauge ein krystallisirtes Natronsalz ab.

· Viscin ist in der Mistelrinde **Viscikautschin** $C_8H_{16}O$ enthalten, eine zähe asse, vom spec. Gew. = 0, 978, die sich nicht in Alkohol (von 90%) und ther löst.

ıoxylin $C_{10}H_{12}O_4$. *Vorkommen.* Im japanesischen Pfeffer (den Früchten ıoxylum piperitum *De C.* (STENHOUSE, *A.* 89, 251; 104, 236). — *Darstellung.* wird mit Wasser destillirt und das übergegangene Oel für sich destillirt. Hierbei .0° Xanthoxylen $C_{10}H_{16}$ über, aus dem Rückstand scheidet sich beim Stehen Xanthoxylin ofse, schiefwinkelige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Destillirt unzer- löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird nicht durch : gefällt. Giebt mit HNO_3 Oxalsäure.

r mit Chantharidin.

CCXXIX. Farbstoffe.

ıd im Folgenden nur diejenigen Farbstoffe aufgeführt, deren Constitution zur unbekannt ist und welche daher bis jetzt nicht haben ins System der orga- ıemie eingereiht werden können.

türlich vorkommende Farbstoffe.

ıin $C_{15}H_{14}O_4$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Anchusa tinctoria (PELLE- ;, 27; BOLLEY, WYDLER, *A.* 62, 141). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit schöpft und das aus dem Ligroïn ausgeschiedene Alkannin in schwacher Kali- t. Man schüttelt die Lösung mit Aether und fällt sie dann mit CO_2. Der Nieder- nochmals durch Behandeln mit Kalilauge und CO_2 gereinigt und dann in Aether NELUTTI, NASINI, *B.* 13, 1514). — Dunkelbraunrothe Masse, mit metallischem rweicht unter 100°. Nicht besonders löslich in den gewöhnlichen Lösungs- n besten noch in $CHCl_3$ und Eisessig. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe. NaBrO und von conc. Salpetersäure zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydirt. $C_{15}H_{14}O_4$. Wird als dunkelblaues Pulver erhalten, durch Fällen einer alkoholischen sung mit $BaCl_2$ und NH_3 (C., N.). Unlöslich in Wasser.

ıtat $C_{19}H_{18}O_6 = C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *Bildung.* Durch Kochen von Alkannin äureanhydrid und Natriumacetat; Acetylchlorid wirkt auf Alkannin nicht ein TTI, NASINI). — Schmutziggelbe, mikroskopische Krystallkörner (aus Eisessig).

't der Früchte von **Anacardium** orientale (s. officinarum — Elephantenläuse) von An. occidentale wird an der Luft schwarz. Der Saft wurde früher als ıliche Tinte benutzt; er ist giftig.

toffe des **Auges** (Sehpurpur). Findet sich in der Retina der Thiere. Am schwindet die purpurrothe Farbe des Sehpurpurs, wird aber in der Dunkelheit rgestellt (BOLL, *J. Th.* 1877, 313). — Der Sehpurpur ist unlöslich in den ge- ı Lösungsmitteln und löst sich nur in Galle oder in wässrigen Lösungen gallen- olsaurer) Salze (KÜHNE, *J. Th.* 1877, 315). — Verhalten des Sehpurpurs: *. Th.* 1877, 313; EWALD, KÜHNE, *J.* 1878, 279; AYRES, *J, Th.* 1879, 259.

verdünnten Lösungen von ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit
Wird von Natriumamalgam in einen farblosen, krystallisirten Körpe

6. Bixin $C_{28}H_{34}O_5$. *Vorkommen.* Im „Orlean", der aus den
Orelana (Guiana, Brasilien) dargestellt wird (PICCARD, *J.* 1861, 7(
546; STEIN, *J.* 1867, 731). Die Fruchtkapseln werden aufgedrückt
harzigem Mark überzogenen Samen unter Wasser zerrieben. Man lä
wobei sich „Orlean" absetzt. — *Darstellung.* Man digerirt $1\frac{1}{2}$ k v
Orleans mit $2\frac{1}{2}$ k Weingeist (von 80 %) und 150 g calcinirter Soda
presst den Rückstand zwischen erwärmten Platten und zieht ihn nochmal
(von 60 %) warm aus. Die alkoholischen Lösungen werden mit dem h
und mit conc. Sodalösung ausgefällt. Den Niederschlag von Natriu
heifsem Alkohol (von 60 %) und fällt abermals mit Wasser und Soda u
mit HCl. Das Filtrat vom Natriumbixin fällt man mit HCl, trocknet
behandelt ihn mit Aether, welcher amorphes Bixin ungelöst löst (I
Dunkelrothe, mikroskopische Blättchen; metallglänzend. Schmel
Unlöslich in Wasser, äufserst wenig löslich in Aether, schwer in
und Eisessig, leichter löslich in $CHCl_3$ und kochendem Alkohol. L
mit kornblumenblauer Farbe; Wasser fällt aus der Lösung einer
grünen Niederschlag (charakteristisch). Von conc. Salpetersäure un(
heftig zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon ir
amalgam reducirt zu $C_{28}H_{40}O_7$; mit Jodwasserstoff und Phosphor e
ein in Alkohol, Aether und Eisessig lösliches, gelbes Harz $C_{28}H_{40}O_4$
mit Zinkstaub werden m-Xylol, m-Aethyltoluol und ein bei 270–
$C_{14}H_{14}$ erhalten (E.). — $Na.C_{28}H_{33}O_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man
70—80° in 300 ccm. Weingeist (von 12 %) und 1,2 g Na_2CO_3 (ETTI).
Krystallmasse; leicht löslich in wässrigem Alkohol, unlöslich in absoluten
Zersetzt sich schon beim Trocknen über H_2SO_4. — $Na_2.C_{28}H_{32}O_5 +$
Durch Kochen von 20 g Bixin mit 600 ccm Weingeist (von 12 %) und
— Harzig; trocknet über H_2SO_4 zu einem dunkelrothen Pulver aus. –
(E.). — $K_2.C_{38}H_{32}O_5 + 2H_2O$ (E.). — Die Ca- und Ba-Verbindungen sind
Weingeist unlöslich.

Verbindung $C_{28}H_{40}O_7$. *Darstellung.* Eine alkalische Bixinlös
mit Natriumamalgam stehen und wird dann mit H_2SO_4 gefällt (ETTI).
Löslich in Aether.

Amorphes Bixin. Verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schmelz

Das Xanthin wird aus den Blumen von Helianthus annuus durch Alkohol ausgezogen. Es ist gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Das Xantheïn wird durch Behandeln gelber Dahlienblumen mit Alkohol gewonnen. Ist amorph, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es bildet mit Basen gelbe und ...ne, meist unlösliche Verbindungen.

Verhalten von Xanthin und Xantheïn: FILHOL, *J.* 1855, 535 u. 536. — Das ...mengelb ist verschieden von dem gelben Farbstoffe im Chlorophyll und von dem ...stoffe der herbstlich gefärbten Blätter: PRINGSHEIM, *J.* 1874, 160. — Absorptions...trum und Verhalten des Blumengelb: s. SACHSSE, *Farbstoffe* — S. 67.

Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$. *Vorkommen.* Im Brasilienholz (Roth- oder Fernambukholz) . Caesalpinia echinata *Lam.* — von der Stadt Fernambuco in Brasilien) (CHEVREUL). Sapanholz (von Caesalpinia Sapan *L.* — Japan) (BOLLEY, *J.* 1864, 545). — *Darstellung.* Die beim Aufbewahren von käuflichem Brasilienholzextrakte sich ausscheidenden ...ten bestehen aus Brasilin und Brasilinkalk (KOPP, *B.* 6, 447). Man löst sie in kochendem, 5—10% Alkohol versetztem Wasser, unter Zugabe von etwas Salzsäure und Zinkstaub (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1885). — Krystallisirt mit $1H_2O$ in compakten, klaren, bern...gelben, rhombischen (?) Krystallen, oder mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in weifsen, seideglänzenden, ...lzten Nadeln (L., B.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in ver...nter Natronlauge mit Carminfarbe; durch Zinkstaub wird die Lösung entfärbt, sie ...orbirt aber an der Luft sofort Sauerstoff und wird wieder roth. Bei vorsichtiger ...ydation entsteht aus Brasilin Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5$. Durch Behandeln einer ätherischen ...silinlösung mit salpetriger Säure soll nach BENEDIKT (*A.* 178, 100) ein Farbstoff $H_{..}O_{21}N$ entstehen; wahrscheinlich ist derselbe nur unreines Brasileïn. Mit $KClO_3$ ... HCl liefert Brasilin Isotrichlorglycerinsäure (BENEDIKT). Liefert bei der trocknen ...stillation Resorcin (KOPP). Mit HNO_3 entsteht Trinitroresorcin (REIM, *B.* 4, 334). $Pb.C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln; wird durch Fällen einer kochenden, wässrigen Brasi...ösung mit Bleiacetat erhalten (L., B.).

Tetracetylbrasilin $C_{24}H_{22}O_9 = C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_5$. *Darstellung.* Aus Brasilin und ...igsäureanhydrid bei 130° (LIEBERMANN, BURG). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). ...melzp.: 149—151°.

Dichlorbrasilin $C_{16}H_{12}Cl_2O_5$ und **Dibrombrasilin** $C_{16}H_{12}Br_2O_5$ werden durch Fällen ... Brasilin mit Chlor- oder Bromwasser erhalten (L., B.). Beide Körper sind amorph.

Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5$. *Bildung.* Beim Stehen einer alkalischen Brasilinlösung an ... Luft oder durch Versetzen einer heifsen, wässrigen Brasilinlösung (3 Thle. Brasilin, ... Thle. H_2O) mit alkoholischer Jodlösung (2 Thle. Jod, 20 Thle. Weingeist) (LIEBERMANN, BURG; vrgl. BENEDIKT, *A.* 178, 101). — Graue, silberglänzende, rhombische ...ttchen. Löslich in Alkalien mit purpurrother Farbe.

Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$. *Vorkommen.* Im Safflor, den getrockneten Blumenblättern der ...berdistel (Carthamus tinctorius *L.* — Persien). Der Safflor enthält 20—30% eines ...ben und in Wasser löslichen, und 0,3—0,6% eines rothen, in Wasser unlöslichen Farb...fes. — *Darstellung.* Der mit Wasser gewaschene Safflor wird mit Wasser, das 15% krys...isirte Soda enthält, zum Brei angerührt, die Masse nach einigen Stunden abgepresst und die ...ung nahezu mit Essigsäure neutralisirt. Durch eingelegte Baumwolle wird das Carthamin ...ergeschlagen; nach 24 Stunden behandelt man die Baumwolle ½ Stunde lang mit fünf...centiger Sodalösung und fällt dann das gelöste Carthamin mit Citronensäure. Es wird in ...kem Alkohol gelöst und die Lösung an der Luft verdunstet (SCHLIEPER, *A.* 58, 362). — ...nkelrothes, grünlich schillerndes, amorphes, körniges Pulver; nimmt beim Reiben ...tallglanz an. Kaum löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol, unlöslich in Aether; jedem Verhältniss löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tief gelbrother ...rbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol und noch leichter durch ...kalien. Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure (MALIN, ... 136, 117).

Safflorgelb $C_{24}H_{30}O_{15}$. *Darstellung.* Der wässrige Auszug des Safflors wird mit Essig...re angesäuert und mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Filtrat wird auf Zusatz von NH_3 die ...iverbindung des Safflorgelb gefällt, die man durch H_2SO_4 zerlegt. Die wässrige Lösung des ...rbstoffes wird zum Syrup verdunstet und dann durch absoluten Alkohol das Safflorgelb aus...ogen (SCHLIEPER, *A.* 58, 358). — Löslich in Wasser und Alkohol; die wässrige Lösung ...setzt sich rasch an der Luft und scheidet einen braunen Niederschlag ab. — $4PbO.$ ...$H_{30}O_{15}$ (?). Voluminöser, gelber, flockiger Niederschlag.

Chicaroth. *Vorkommen.* Im Chica oder Carajuru, welches sich bei längerer Be...ndlung der Blätter von Bignonia Chica (am Orinoco) mit Wasser als Satzmehl abscheidet (...RDMANN, *J.* 1857, 487). — Der rothe Farbstoff kann aus dem Chica durch Alkohol

[illegible]

2. Chlorophyll. [illegible]

[illegible]

... in einen blaugrünen Farbstoff zerlegt (FREMY). [illegible] Lichtabschluss aufgezogenen etiolirten Pflanzen findet sich [illegible] Farbstoff Etiolin, der vielleicht identisch ist mit dem Xantho[illegible] den herbstlich gelben Blättern findet sich ein anderer gelber Farbstoff [illegible] und Aether löslich ist und von Säuren smaragdgrün gefärbt wird [illegible] schaften Absorptionsspektra der verschiedenen Pflanzenfarbstoffe [illegible]

Chlorophyllan lässt sich durch einfache Lösungsmittel aus grünen [illegible] (Gras, Spinat, Kresse), aber auch aus grünem Winterkohl [illegible] den Blättern von Yucca recurvata und Y. gloriosa. [illegible] *II* 1, 213) gewinnen, dürfte aber vielleicht schon ein Spaltungsprodukt [illegible] sein (HOPPE, *H.* 3, 345; GAUTIER, *Bl.* 32, 499). — *Darstellung* [illegible] Chlorophyllans muss im Dunkeln geschehen. Grasblätter werden dreimal [illegible] lang kalt extrahirt und dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus der [illegible] scheidet sich beim Stehen Erythrophyll aus; die davon abfiltrirte Lösung wird [illegible] verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und dann in Aether gelöst. [illegible] des Aethers scheiden sich Krystalle ab, die man mit kaltem Alkohol wäscht [illegible] heißem Alkohol und hierauf aus Aether wiederholt umkrystallisirt (HOPPE). [illegible] Kresseblätter werden zerrieben, der Brei durch wenig Soda neutralisirt und [illegible] Pressrückstand vertheilt man in Alkohol von 55% und presst ihn abermals. [illegible] Alkohol von 83% ausgezogen, die alkoholische Lösung mit Thierkohle (15 g auf [illegible] bis fünf Tage lang in Berührung gelassen und die Kohle hierauf abfiltrirt und [illegible] 65%) gewaschen, um Chrysophyll zu entfernen. Durch Ligroïn wird endlich [illegible] Chlorophyllan ausgezogen (GAUTIER). Kleine, flache, dunkelgrüne, häufig [illegible] vereinigte Nadeln und Tafeln; im durchfallenden Lichte braun gefärbt. [illegible] wachs. Schmilzt im völlig trockenen Zustande oberhalb 110° zu einer [illegible] keit. Färbt sich am Lichte langsam braungrün. Schwer löslich in kaltem [illegible] in heißem, leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn; löslich in CS_2 [illegible] lische Lösung fluorescirt roth, wie eine frisch bereitete Chlorophylllösung, [illegible] wie diese bläulichgrün, sondern olivengrün gefärbt. Die verdünnte alkoh[illegible] phyllanlösung (1 mg im Liter) zeigt den Absorptionsstreifen zwischen B [illegible] sorptionsbänder zwischen D und F sind viel dunkler und breiter wie in d[illegible] lösung. Bildet mit den Alkalien lösliche, mit allen übrigen Basen unl[illegible] dungen. Giebt mit Reduktionsmitteln gelbe, mit Oxydationsmitteln rothe [illegible]

Kochen mit alkoholischem Kali in Cholin, Glycerinphosphorsäure und Chloro- (HOPPE, *H.* 5, 75). Beim Erhitzen mit Kali auf 260° entsteht Dichromatin- $)_3$. Wird von conc. Salzsäure in zwei Körper zerlegt, von denen der eine $)_3$ (?) — mit blaugrüner Farbe in der Säure gelöst bleibt und daraus durch Neutralisiren gefällt werden kann. Er ist olivengrün, löslich in Alkohol und giebt mit Alkalien lösliche, mit Erden grüne oder braune, unlösliche ı (G.). Zusammensetzung des Chlorophyllans:

- H = 9,8%; — N = 4,15%; — O = 10,33%; — Asche (Phosphate) = 1,75% (G.).
- = 9,7%; — = 5,69%; — = 9,53%; — = 1,72% (H.).

hyllansäure. *Bildung.* Beim Kochen von Chlorophyllan mit alkoho- (HOPPE, *H.* 5, 75). Nach einstündigem Kochen sättigt man die Lösung t den Niederschlag von Chlorophyllansäuresalz und K_2CO_3 in Wasser, fällt cetat und behandelt den Niederschlag mit Essigsäure und Aether. — Blau- tallglänzende, rhomboëdrische Krystalle. Wenig löslich in Wasser, leicht in ätherische Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen im Roth, zwischen B und C. salz ist sehr schwer löslich in Alkohol; das Baryumsalz löst sich sehr sser.

hyll. Ist ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls (?) (HARTSEN, *J.* 1872, ätter von Mercurialis perennis und Ulmus halten im Frühjahr viel Chryso- icht im Herbste (HARTSEN, *J.* 1873, 843). — *Darstellung.* Die Blätter von rennis, Ulmus campestris, Aesculus hippocastanum u. a. werden mit starkem Alkohol l die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das ausgeschiedene Pulver it Ligroïn und krystallisirt es aus kaltem Alkohol um (HARTSEN, *J.* 1875, 827). ystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, kaltem Alkohol, ver- ren und Alkalien, leicht löslich in Aether und Benzol. Färbt sich mit

phyll. *Vorkommen.* Findet sich, neben Chlorophyll, in den grünen st möglicherweise ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls (BOUGAREL, *Bl.* 27, *H.* 3, 343). — *Darstellung.* Pfirsichblätter werden mit Aether extrahirt und hol übergossen und nach zweitägigem Stehen der Alkohol abgegossen (BOUGAREL). ittchen mit grünem Reflexe. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, nnten Säuren und Alkalien, sehr leicht löslich (mit gelbrother Farbe) in Benzol und mit rosenrother Farbe in CS_2.

$C_{10}H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In Coleus Verschaffeltii (CHURCH, *J.* 1877, 933). *ng.* Die Pflanze wird mit Alkohol extrahirt, die Lösung mit $BaCO_3$ versetzt, ltrat abdestillirt und das ausgeschiedene Harz durch wiederholtes Lösen in Alkohol t Aether oder Wasser gereinigt. — Purpurrothes Harz; unlöslich in Aether, asser, leicht in Alkohol.

ı $C_{14}H_{14}O_4$ (?). *Vorkommen.* In der Curcumawurzel (von Curcuma longa und C. ndien, Java) (DAUBE, *B.* 3, 609; IWANOW, *B.* 3, 624; KACHLER, *B.* 3, 713; JACK-). — *Darstellung.* Durch CS_2 oder durch Destillation mit Wasser wird aus der Cur- nächst ein bei 240—250° siedendes Oel $C_{19}H_{14}O$ entfernt, dann durch Aether Curcumin man aus Aether oder Benzol umkrystallisirt (IWANOW). — Man kocht die Wurzel mit t das auskrystallisirte Curcumin in kaltem Alkohol, fällt die Lösung mit alkoholischem er Zusatz von etwas Bleiessig und zerlegt, den Niederschlag durch H_2S. Dem ird das Curcumin durch Alkohol entzogen (DAUBE). — Das alkoholische Extrakt wird mit Aether, und der in Lösung gegangene Antheil mit NH_3 behandelt. werden aus der ammoniakalischen Lösung Beimengungen gefällt und dann durch niedergeschlagen (KACHLER). — Gelbe oder orangegelbe Prismen. Schmelzp.: W); 177—178° (JACKSON). Löslich in 2000 Thln. Benzol (D.); löslich in Aether. Löst sich in Alkalien mit lebhaft rothbrauner Farbe (Nachweis kalien durch Curcumapapier). Giebt mit Kalk und Baryt rothbraune, un- indungen. Bleiacetat bewirkt in einer alkoholischen Curcuminlösung einen Niederschlag $Pb.C_{20}H_{18}O_6$ (DAUBE). Curcumin wird durch Borsäurelösung, n Trocknen, orangeroth gefärbt; verdünnte Säuren heben die Färbung nicht e Alkalien verändern aber die Färbung in Blau (D.) (Reaktion auf Borsäure). ter Salpetersäure wird Curcumin zu Oxalsäure oxydirt (D.); mit Chrom- entsteht Terephtalsäure (IWANOW, *B.* 6, 197). — Verhalten gegen Natrium- CHLER.

stoff der auf Teichen oft dicke, ziegelrothe Schichten bildenden **Euglena** t unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol mit granatrother Farbe. Er

scheidet sich aus heifsem Alkohol in granatrothen Okta
Terpentinöl; löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe (WIT

16. Gallenfarbstoffe. Aus menschlichen Gallensteinen
vier Farbstoffe, indem er die Gallensteine zunächst durc
befreite, dann mit heifsem Wasser und $CHCl_3$ wusch und
gebundenen Farbstoffe durch verd. Salzsäure in Freiheit s
jetzt Bilirubin und Bilifuscin auf, die sich durch Alk
davon nicht gelöst); dem Rückstande konnte durch Alko
und es blieb Bilihumin zurück. Dieselben Gallenfarbs
steinen zum Theil nachgewiesen worden. Charakteristis
halten gegen Salpetersäure (GMELIN'sche Gallenreak
derselben mit einer conc. wässrigen Natriumnitratlösun
darunter fliefsen, so entsteht erst eine grüne, dann blau
zuletzt eine gelbe Färbung (FLEISCHL, *Fr.* 15, 502). V
unter Anwendung von Bromwasser (MALY, *J.* 1868, 825

Die Gallenfarbstoffe sind als Zersetzungsprodukte des
Hunden eine Hämoglobinlösung in die Venen eingespritzt,
auf (TARCHANOW, *J. Th.* 1874, 305). — Aus Hämoglobin er

Nachweis von Gallenstoffen im Harn: ULTYMANN,
Vogeleier rührt nicht von Gallenfarbstoff her (CAPRANI
LIEBERMANN, *B.* 11, 606).

1. **Bilirubin** $C_{32}H_{36}N_4O_6$. *Vorkommen.* Findet sic
blutes, nicht aber in dem von Menschen- oder Rindsblu
— *Darstellung.* Man verwendet am besten Ochsengallens
rubinkalk bestehen (MALY, *A.* 175, 76). Man verfährt wi
lösung, wäscht den Rückstand mit Alkohol und Aether, löst
Alkohol (STÄDELER). — Wird durch Fällung als amorph
Unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Aether und
in CS_2 und Benzol, am leichtesten in $CHCl_3$ (löslich in
Z. 1868, 555). Scheidet sich aus den Lösungen in du
löslich in Alkalien mit orangerother Farbe, die bei star
sache der Färbung bei Gelbsucht.) Löst sich in kalten
durch Wasserzusatz werden aus der Lösung grüne Flock
gefällt (THUDICHUM, *A.* 181, 253). Durch Oxydations
Biliverdin und zuletzt in Choletelin über. Versetzt m
mit dem gleichen Volumen Alkohol und giebt dann
salpetrige Säure enthält, hinzu, so tritt die GMELIN
ein (STÄDELER). Von Natriumamalgam wird Bilirubi
$Ca.C_{32}H_{34}N_4O_6$. Findet sich in den menschlichen Gallenst
durch Fällen einer ammoniakalischen Bilirubinlösung mit
Flocken erhalten, die beim Trocknen eine metallglänzende,
Zerreiben ein dunkelbraunes Pulver geben. Unlöslich in Alk
Das Silbersalz bildet bräunlich-violette Flocken, die sich
setzen (ST.). Nach THUDICHUM (*Z.* 1868, 555; *J.* 1875, 8
rubin nicht die von STÄDELER und MALY gegebene Formel
$C_9H_9NO_2$. Derselbe hat folgende Salze des Bilirubins dar
$Ca(C_9H_8NO_2)_2.C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Ba(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$;
— $Zn(C_9H_8NO_2)_2.C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Pb.C_9H_7NO_2$; — Ag

Trichlorbilirubin $C_9H_6Cl_3NO_2$ und **Tetrachlor**
beim Behandeln einer Chloroformlösung von Bilirubin m

Monobrombilirubin $C_9H_8BrNO_2$ ist das erste P
auf Bilirubin. Es ist blau. Durch mehr Brom entsteh
ein violetter Körper, der sich in Alkohol mit violetter
löst (THUDICHUM). Beide Bromderivate gehen bei läng
Aether oder beim Lösen in Vitriolöl und Fällen mit
rubid C_9H_8BrNO. Dieser grüne Körper, sowie das
rubidbilirubin $C_9H_8BrNO.C_9H_9NO_2$ entstehen auch
Bilirubin (THUDICHUM, *A.* 181, 253).

Tribrombilirubin $C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6$ entsteht nach M
von Brom in eine Chloroformlösung von Bilirubin. Es
unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aet
in CS_2 und Benzol. Löslich in Alkalien; die Lösung zers
Wärme und hält dann Biliverdin. Wird von Natriumamal

Choletelin $C_{15}H_{18}N_2O_6$ (?). *Darstellung.* Man behandelt in Alkohol suspendirtes Bili- . mit salpetriger Säure und fällt die Lösung mit Wasser (MALY, *J.* 1869, 817). — Braunes, -phes Pulver. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; sehr leicht in ätzenden und kohlen-n Alkalien.

Hydrobilirubin (Urobilin) $C_{32}H_{40}N_4O_7$. *Vorkommen.* Findet sich im Harn, Menschen- und Hundegalle (JAFFÉ, *Z.* 1869, 666), in den Fäces (JAFFÉ, *J. Th.* , 230). Nach DISQUÉ (*H.* 2, 271) findet sich Hydrobilirubin nicht im normalen , wohl aber im pathologischen. Normaler Harn enthält ein Reduktionsprodukt Hydrobilirubins, das sich zum Theil schon an der Luft in Bilirubin verwandelt. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Bilirubin mit Natrium-gam (MALY, *A.* 163, 77; vrgl. dagegen THUDICHUM, *A.* 181, 256). Beim Be-eln der alkoholischen Lösung von Haematoporphyrin, resp. von Haemoglobin oder matin, mit Zinn und Salzsäure (HOPPE, *B.* 7, 1065). — Rothbraunes Pulver mit grünem ex. Wenig löslich in Wasser mit röthlicher Farbe, leicht in Alkohol, weniger in her. Löst sich mit gelbrother Farbe in $CHCl_3$; sehr leicht und mit brauner Farbe in alien und Erden. Verhält sich wie eine schwache Säure und bildet mit den Oxyden schweren Metalle schwer- oder unlösliche Salze. Die Lösung des Hydrobilirubins in srigem Alkohol zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen den Linien nd F, bei starker Concentration über F hinaus. Durch Zusatz von NH_3 verschwindet Streifen, erscheint aber auf Zusatz von etwas $ZnSO_4$ wieder und ist dann nur etwas h links gerückt (MALY). Die mit Zinksalz versetzte ammoniakalische Lösung ist nat- bis rosenroth gefärbt und fluorescirt mit grüner Farbe. Hydrobilirubin giebt nicht GMELIN'sche Gallenreaktion; von Bromwasser wird es entfärbt. Beim Behandeln mit triumamalgam oder mit Sn und HCl geht es in ein farbloses Reduktionsprodukt über, s keine Absorptionsstreifen, aber an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Säure, der in Hydrobilirubin übergeht. — $Zn_3(C_{32}H_{37}N_4O_7)_2$. *Darstellung.* Man löst Hydro-lrubin in Barytwasser, sättigt die Lösung mit CO_2 und fällt dann mit $ZnCl_2$ (MALY). — Dunkel-her, flockiger Niederschlag. — Durch Fällen mit NH_3 und Zinklösung entsteht ein volumi-er, dunkelrother, flockiger Niederschlag, der sich leicht in NH_3 löst. (Durch Darstellung es Niederschlages kann Hydrobilirubin aus dem Harn abgeschieden werden). — Mit Silber-, pfer-, Blei- u. a. Lösungen entstehen braune Niederschläge.

. Biliverdin $C_{32}H_{36}N_4O_8$. Ist wahrscheinlich in den grün gefärbten Gallen enthalten. entsteht bei der Oxydation der alkalischen Lösungen von Bilirubin an der Luft ÄDELER) und kann auch durch Eintragen von PbO_2 in die alkalische Lösung erhalten den, sowie durch Behandeln einer Chloroformlösung von Bilirubin mit alkoholischer mlösung (MALY, *Z.* 1869, 365). Entsteht durch Behandeln von Tribrombilirubin mit alien (MALY, *A.* 181, 124). (MALY giebt hier dem Biliverdin die Formel $C_{32}H_{36}N_4O_9$ $C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6$ + 3KHO − 3KBr). — Schwarzgrünes Pulver. Unlöslich in Wasser und Cl_3, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, CS_2 und Benzol mit saftgrüner Farbe. lich in kohlensauren und ätzenden Alkalien mit grüner oder braungrüner Farbe. Die oholische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und etwas NH_3 einen dunkelgrünen Niederschlag. f Zusatz von HNO_3 wird die alkoholische Lösung blauviolett, roth und schließlich gelb. alkalischer Lösung oxydirt sich das Biliverdin weiter zu Biliprasin. Reduktionsmittel ken leicht ein, ohne aber Bilirubin zu regeneriren (vrgl. THUDICHUM, *J.* 1876, 935).

Dibrombiliverdin $C_{16}H_{18}Br_2N_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Bilirubin . Brom (THUDICHUM, *J.* 1876, 935). — Schwarzes Pulver. Unlöslich in Aether, wenig lich in Alkohol; löslich in Natronlauge und daraus durch Essigsäure fällbar.

. Bilifuscin $C_{16}H_{10}N_2O_4$. *Darstellung.* Siehe Gallenfarbstoffe (S. 1870). Die alkoholische ung des Bilifuscins wird verdunstet, der Rückstand mit Aether und dann mit $CHCl_3$ gewaschen l endlich in Alkohol gelöst (STAEDELER). — Fast schwarze, glänzende Masse, die zerrieben . dunkelbraunes Pulver bildet. Fast unlöslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$ (die ur-üngliche Löslichkeit in $CHCl_3$ rührt von den mit gelösten Fettsäuren her); sehr leicht lich in Alkohol und Alkalien mit tiefbraunrother Farbe. Giebt mit Salpetersäure die ELIN'sche Gallenreaktion. In der ammoniakalischen Lösungen bewirkt $CaCl_2$ einen dunkel-unen, flockigen Niederschlag.

Von diesem Bilifuscin verschieden ist ein von SIMONY (*J.* 1876, 935) aus Leichengalle rgestelltes Bilifuscin. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Aether und verdünnten Säuren, wer löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Eisessig und Alkalien mit brauner, ins Oliven-ne ziehenden Farbe. Es giebt nicht die GMELIN'sche Reaktion.

5. Biliprasin $C_{16}H_{22}N_2O_6$ (?). *Darstellung.* Das durch Alkohol aus den Gallensteinen gezogene Biliprasin wird durch Waschen mit Aether und $CHCl_3$ gereinigt (STAEDELER). — st schwarze, glänzende Masse; giebt zerieben ein grünlich schwarzes Pulver. Unlös-h in Wasser, Aether und $CHCl_3$; sehr leicht löslich in Alkohol mit grüner Farbe; die



17. Grönhartin $C_{30}H_{26}O_6$. *Vorkommen.* Im „Grünherz" von S(STEIN, *Z.* 1867, 92). Im Taiguholz (von Paraguay) (?) (ARNAUD — Goldgelbe Krystalle; theilweise sublimirbar. Kaum löslich in kalt in kochendem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2. Wird vo roth gefärbt. Verbindet sich mit Basen. Giebt mit Bromwasser ei lösliches Tetrabromderivat $C_{30}H_{22}Br_4O_6 + 3H_2O$.

18. Haematoxylin $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$. *Vorkommen.* Im Blau (dem von Splint und Rinde befreiten Kernholze von Haematoxylo Mexico, Antillen. Die beste Sorte stammt von der Westküste Y *A. ch.* [2] 82, 53 u. 126; ERDMANN, *A.* 44, 292; HESSE, *A.* 109, 3 Das gepulverte, mit Sand gemengte Blauholzextrakt wird mit wasserhalt die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt (ERDMANN) Krystalle werden aus Wasser, unter Zusatz von etwas Ammoniumdisulfit, — Farblose, tetragonale Säulen (KOPP; RAMMELSBERG, *J.* 1857, 49 unter Wasserverlust schmelzen. Scheidet sich beim langsamen Erkalt gesättigten Lösung zuweilen mit $1H_2O$ in rhombischen Krystallen a kaltem Wasser, leichter in Boraxlösung und in heifsem Wasser; lö Aether. Scheidet sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung gu sich an der Sonne röthlich. Schmeckt süfs. Nicht sublimirbar. R für 1 g in 100 g Lösung bei 200 mm Länge des Rohres (H.). Re Lösung und Silberlösung (schon in der Kälte). Löst sich mit Purpu an der Luft absorbirt die Lösung Sauerstoff und hält dann Haema entsteht auch bei vorsichtiger Oxydation des Hämatoxylins durc weiterer Einwirkung von HNO_3 entsteht Oxalsäure. -Bei der troc Hämatoxylins treten Pyrogallol und Resorcin auf (R. MEYER, Schmelzen mit Kali wird ebenfalls Pyrogallol gebildet. Natriumam H_2SO_4, sind ohne Wirkung (REIM, *B.* 4, 329). Löst sich in ätzend Alkalien, an der Luft, mit Purpurfarbe (Hämatoxylin als Indikator Mit Barytwasser entsteht ein weifser Niederschlag, der an der Luft später braunroth wird. Eisenoxydlösung erzeugt nach einiger Zeit e Niederschlag. Mit Ammoniumvanadanat entsteht eine tief schwarzb (WAGNER, *J.* 1877, 1156). Liefert keine Sulfonsäure.

Das Blauholzextrakt wird in der Medicin verwandt; es dient Färberei und zur Darstellung von Tinten. Die gewöhnlichste Art (von Tuch u. s. w.) ist mit Blauholzextrakt und $K_2Cr_2O_7$.

...teïn $C_{16}H_{12}O_6$, jene von HESSE auf ein bei 130° getrocknetes Präparat $C_{16}H_{10}O_5$. ... erhielt das Hämateïn in kleinen, braunrothen Krystallen, die sich wenig in kaltem ...er mit braunrother Farbe lösten; die Lösung hinterliefs beim Eintrocknen grüne ...ellen des Hydrates $C_{16}H_{12}O_6.3H_2O$, das über Schwefelsäure $2H_2O$ verlor. Krys... ...irt wasserfrei in metallglänzenden, rothen Krystallen (HALBERSTADT, REIS, *B.* 14, ... 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,06 Thle. (H., R.); schwer löslich in Alkohol und ...ig, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. 100 Thle. Aether lösen bei 20° 0,013 Thle. R.); scheidet sich aus der ätherischen Lösung als metallschimmernde Haut ab. Löst in Alkalien mit blauer Farbe, die an der Luft in Braun übergeht. Wird beim ...en mit wässriger schwefliger Säure in Hämatoxylin zurückverwandelt (R.). — ...$_{12}O_6.2NH_3$. Violettschwarze Körner. Löslich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe, in ...ol mit braunrother Farbe. Giebt mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge (E.). ... leicht zersetzbar; verliert fortwährend NH_3. Krystalle, die 1 Stunde lang im Exsiccator ...nden hatten, entsprachen der Formel $NH_3.C_{16}H_{10}O_5 + 4H_2O$ (H.).

Nach BENEDIKT (*A.* 178, 88) kommt dem Hämateïn die Formel $C_{48}H_{39}NO_{18}$ zu.

... Rother Farbstoff $C_{20}H_{30}O_{10}$ in der Wurzel von **Lithospermum erythrorhizon** ...pan) (KUHARA, *Soc.* 35, 22). — *Darstellung.* Die mit Wasser erschöpfte und getrocknete ...rzel wird mit Alkohol ausgekocht und der alkoholische Auszug, nach dem Ansäuern durch ...l, verdunstet. Den ausgeschiedenen Farbstoff löst man in Alkohol, fällt mit Bleiessig, zerlegt ... Niederschlag mit H_2S und behandelt das Schwefelblei mit Alkohol. — Dunkle, metall...n glänzende, harzige Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol ...d CS_2. Liefert beim Behandeln mit Chlorwasser oder mit verdünnter Salpetersäure ...en braunen, amorphen, in Alkohol löslichen, in H_2O unlöslichen Körper $C_{20}H_{30}O_{15}$. — $Ba.C_{20}H_{28}O_{10}$. Dunkelpurpurfarbener, bronzeglänzender Niederschlag, wenig löslich in Wasser ...d Alkohol, löslich in Aether.

Dichlorderivat $C_{20}H_{28}Cl_2O_{10}$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Farbstoffes mit ...Cl_2 (KUHARA). — Schwarzes Harz, löslich in Alkohol.

Pentabromderivat $C_{20}H_{25}Br_5O_{10}$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Farbstoffes ...t Brom (KUHARA). — Dunkelbraune Masse, löslich in Alkohol und Aether.

...0. **Luteïn** (Hämoluteïn). *Vorkommen.* Im corpus luteum der Kuh (HOLM, *J.* ...867, 779; LIEBEN, PICCOLO, *Z.* 1868, 645). In der Butter, dem Blutserum, Eidotter und ...thalogisch in Eierstockgeschwülsten, Cysten und serösen Ergüssen; im Mais, den ...rotten und vielen Staubfäden (THUDICHUM, *J.* 1869, 816). In der Retina von Hühnern ...CAPRANICA, *J. Th.* 1877, 317; KÜHNE, *J. Th.* 1877, 317). — *Darstellung.* Die gelben ...örper des Eierstockes der Kuh werden mit Glaspulver zerrieben, mit $CHCl_3$ erschöpft und die ...hloroformlösung an der Luft verdunstet. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol ...nd dann mit Aether gewaschen (HOLM). — Orangefarbene Krystalle. Unlöslich in Wasser, ...ether, verdünnten Alkalien und Säuren; löslich in $CHCl_3$ und CS_2, etwas weniger in ...ether. Löslich in Eisessig; die Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Salpeter...säure rasch vorübergehend blau.

Nach MALY (*M.* 2, 359) ist das Luteïn ein Gemenge eines gelben (Vitelloluteïn) und eines rothen Farbstoffes (Vitellorubeïn). Zur Darstellung dieser Farbstoffe bedient man sich am besten der Eier der Seespinne (Maja Squinado). Beide Farbstoffe sind stickstofffrei. — *Darstellung.* Die frischen Eier der Seespinne werden in flachen Schalen bei 35—40° getrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung wird durch heifses Barytwasser Vitellorubeïn gefällt; gelöst bleibt Vitelloluteïn. Den mit Alkohol gewaschenen Barytniederschlag zerlegt man durch verd. Salzsäure, zerreibt ihn noch feucht mit gebrannter Magnesia und zieht die erhaltene Masse mit kaltem Alkohol aus. Das ungelöste Magnesiumsalz wird in Aether oder $CHCl_3$ aufgenommen und aus der Lösung durch Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird durch HCl zerlegt, der freie Farbstoff in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Natron geschüttelt, dann abgehoben und mit HCl oder Essigsäure versetzt. — **Vitellorubeïn** ist löslich in Aether, $CHCl_3$; in Alkohol mit braunrother Farbe. Wird von conc. Salpetersäure sofort indigblau gefärbt; löst sich in Vitriolöl mit dunkelsaftgrüner Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt einen breiten Absorptionsstreifen, der die Linie F einschliefst. Dünne Schichten von Vitellorubeïnlösung werden am Lichte rasch gebleicht. Mit den Alkalien und Erden bildet Vitellorubeïn Verbindungen, die sich nicht in Alkohol, wohl aber in Aether, $CHCl_3$ und CS_2 lösen.

Vitelloluteïn. *Darstellung.* Das Filtrat vom Barytniederschlage des Vitellorubeïns wird wiederholt mit Ligroïn geschüttelt. In die ersten Portionen Ligroïn gehen, mit dem Farbstoffe, viele Nebenprodukte (Cholesterin u. s. w.) in Lösung. Die späteren Auszüge enthalten den Farbstoff in reinerem Zustande. — Löst sich in Alkohol mit reingelber Farbe. Die Lösung zeigt 2 schmale Absorptionsstreifen: einen die Linie F einschliefsend und einen

zweiten in der Mitte zwischen F und G. Verhält sich gegen HNO_3 und H_2SO_4 wie Vitellorubeïn.

21. Luteolin $C_{12}H_8O_5 + 1^1/_2 H_2O$ (?). *Vorkommen.* Im Wau, der aus Reseda luteola bereitet wird (MOLDENHAUER, *A.* 100, 180; SCHÜTZENBERGER, PARAF, *J.* 1861, 707). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Wasser, dem der achte Theil Alkohol von 50° zugesetzt ist, ausgekocht, der Auszug heiſs filtrirt und eingekocht. Das ausgeschiedene Luteolin löst man in der kleinsten Menge siedenden Alkohols, gieſst die Lösung in Wasser und kocht (ROCHLEDER, *Z.* 1866, 602). Man reinigt das Luteolin durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol (MOLDENHAUER). Wässriges Glycerin eignet sich gut zum Krystallisiren des Luteolins (R.). — Kleine, gelbe Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $1H_2O$ und den Rest des Krystallwassers bei 150° (SCHÜTZENBERGER, PARAF). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung oberhalb 320° (M.). Sublimirbar. Löslich in 14000 Thln. kaltem und in 5000 Thln. kochendem Wasser; in 37 Thln. Alkohol und in 625 Thln. Aether (M.). Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tiefgelber Farbe; beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung bleibt freies Luteolin zurück. Wird von HNO_3 leicht zu Oxalsäure oxydirt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Phloroglucin und Protokatechusäure (R.). Giebt mit wenig Eisenchlorid eine grüne und mit mehr Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. — $PbO.C_{12}H_8O_5$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Luteolinlösung mit alkoholischem Bleiacetat erhalten (SCHÜTZENBERGER, PARAF).

22. Melanin. *Vorkommen.* Als Ueberzug auf der Choroidea des Auges (SCHERER, *A.* 40, 63). — *Darstellung.* Von der mit Wasser gewaschenen Choroidea wird das Pigment mit einem feinen Pinsel, unter Wasser, abgestreift. Den abgesetzten Farbstoff filtrirt man durch Leinwand, trocknet ihn und behandelt ihn mit Alkohol und Aether. — Das noch 9,8% Asche enthaltende Melanin hielt, nach Abzug der Asche, C = 56,9%; H = 6,0%; N = 13,8%.

Für das aus den schwarzen Knoten eines melanotischen Krebses ausgeschiedene **Melanin** fand DRESSLER (*J.* 1866, 722) die Formel $C_9H_{10}N_2O_4$. Es war unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und schwefelsäurehaltigem Alkohol; quoll in Wasser auf und löste sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien.

Der schwarze Farbstoff der dunklen **Haare** und **Vogelfedern** entspricht, nach dem Reinigen durch alkoholisches Ammoniak und verdünnte Schwefelsäure, der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_8$ (HODGKINSON, SORBY, *J.* 1876, 936). Derselbe wird von verdünnten Säuren und Alkalien, nicht verändert. Brom wirkt ein unter Bildung mehrerer Verbindungen, von denen eine in Wasser löslich ist und ein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt.

23. Orseille, Persio, Lackmus (KANE, *A.* 39, 25). Diese 3 Farbstoffe werden durch Gährung aus verschiedenen Flechten gewonnen. Die Flechten enthalten farblose Säuren, welche bei der Gährung, in Gegenwart von Ammoniak, zerfallen. Meistens ist das Spaltungsprodukt der Flechtensäuren Orcin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$, das sich, bei Gegenwart von NH_3, an der Luft zu rothem Orceïn oxydirt. Da in den Flechten verschiedene Säuren vorkommen, so ist auch das Handelsprodukt für gewöhnlich ein Gemenge von mehreren Farbstoffen.

Orseille wird besonders aus Roccella und Lecanora-Arten bereitet (Rocc. tinctoria *D. C.* — Canarische Inseln, Ostindien, am Cap, Süd- und Centralamerika, Senegambien; R. phycopsis *Ach.* — Mittelmeerküsten; R. fuciformis *Ach.* — Mittelmeer, Westeuropa; R. Montagnei *Bel.* — Angola, Madagaskar, Ostindien, Java). Die Flechten wachsen theils auf Bäumen, theils an Felsen an der Meeresküste. Sie werden gemahlen und mit gefaultem Harn oder mit Ammoniaklösung übergossen und bleiben einige Wochen der Gährung überlassen. Zuweilen wird dem Gemiseh noch Kalk und Alaun zugesetzt; Letzterer (und ebenso As_2O_3) um Fäulniss zu verhindern.

Aus der Orseille isolirt KANE Orceïn, Azoerythrin und Erythroleïnsäure. **Azoerythrin** ist rothbraun, pulverig, nicht schmelzbar; unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkalien mit weinrother Farbe. — Die **Erythroleïnsäure** ist halbflüchtig, löslich in Alkohol und Aether, aber unlöslich in Wasser; sie löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe.

Persio (Cudbear, rother Indigo) wird hauptsächlich in Schottland aus Lecanora-Arten bereitet (L. parella, L. tartarea).

Lackmus wird hauptsächlich in Holland aus Roccella-, Lecanora- und Variolaria-Arten bereitet, die in Schweden, Norwegen, auf den canarischen Inseln und an den Ufern des Mittelmeeres gesammelt werden. Lackmus wird durch eine viel längere Gährung gebildet als Orseille, auch setzt man dem Gemisch anfangs noch Potasche und kohlensaures Ammoniak zu. Ist die Masse violett geworden, so wird sie, nach Zusatz von Kalk, Potasche und Harn, wieder einige Wochen der Fäulniss überlassen. Man mischt

ın Kreide und Gyps hinzu und formt aus der durch ein Sieb gegossenen Masse ine Tafeln.

Aus dem Lackmus isolirte KANE: Erythroleïn, Erythrolitmin, Azolitmin und Spanionin, und zwar besteht die Hauptmasse aus Erythrolitmin und Azolitmin, gebunden an I_3, Kali und Kalk.

Erythroleïn ist halbflüssig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether t rother, in Ammoniak mit purpurrother Farbe.

Erythrolitmin scheidet sich aus heifsem Alkohol in weichen, tiefrothen Krystallrnern ab. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol; löslich in concen.rter (nicht in verdünnter) Kalilauge mit blauer Farbe. Färbt sich mit NH_3 blau, ne gelöst zu werden.

Azolitmin ist ein dunkelrothbraunes, amorphes Pulver; wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit den Alkalien leicht lösliche blaue Salze aue Farbe des Lackmus).

Spaniolitmin ist hellroth, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und ther. Wird durch Alkalien gebläut.

Durch 4—5-tägiges Digeriren von Orcin mit (1 Thl.) wässrigem Ammoniak, 5 Thln. asser und 25 Thln. krystallisirter Soda bei 60—80° soll sich nach LUYNES (*J.* 1864, 1) der **blaue Farbstoff** des Lackmus rein darstellen lassen. Er wird aus der blauletten, alkalischen Flüssigkeit durch HCl gefällt. Er löst sich wenig in Wasser mit inrother, in Alkalien mit blauvioletter Farbe. Er löst sich leicht in Aether mit gelber d in Alkohol mit rother Farbe. In Benzol und CS_2 ist er unlöslich.

WARTHA (*B.* 9, 217) fand im käuflichen Lackmus Indigo, der wahrscheinlich abhtlich zugesetzt war (oder aus dem Harn stammte?). Durch kalten Alkohol entnte W. aus Lackmus einen rothen Farbstoff aus, der sich indifferent gegen Säuren gte. Wasser zog nun Lackmusblau, mit einem anderen Körper gemengt, aus. ırch Verdunsten des wässrigen Extraktes und Behandeln des Rückstandes mit absolutem kohol und etwas Essigsäure wird ein scharlachrother Farbstoff entfernt, welcher sich t NH_3 purpurroth färbt. Es bleibt jetzt der reine, gegen Alkalien u. s. w. höchst pfindliche Lackmusfarbstoff als ein braunes Pulver zurück, das sich in Wasser mit hlichbrauner Farbe löst und durch die geringsten Mengen Alkalien oder Erden bläut wird.

Die Lackmusfarbstoffe sind leicht kenntlich an ihren Absorptionsspektren (*H. Vogel, aktische Spektralanalyse* (1877), S. 269). Aus einer angesäuerten Lackmuslösung d durch Aether, oder leichter durch Fuselöl, der Farbstoff extrahirt. Die ätherische sung ist gelb und löscht die linke Seite des Spektrums bis E$^1/_2$D aus. Ein Tropfen I_3 färbt die Lösung blau, unter Bildung eines Absorptionsstreifens, der von d an intenansetzend, allmählich nach E hin abnimmt. Beim Schütteln mit Wasser geht die ue Farbe in das Wasser über und die blaue Flüssigkeit zeigt einen Absorptionsstreifen ' D. Auf Zusatz von Säure wird die Lösung ziegelroth und zeigt dann ein ähnliches ektrum wie Wein (Nachweis von Lackmus im Wein).

Wässerige Auszüge des rohen Lackmus schimmeln bald und entfärben sich, wenn sie verstöpselten Flaschen aufbewahrt werden. Lässt man Luft frei hinzutreten, so ergt Oxydation und die Blaufärbung tritt wieder ein. — Lackmus wird in der Färberei ht benutzt; man verwendet ihn in chemischen Laboratorien (Darstellung von Lackuspapier), zum Färben von Wein oder Essig, Bläuen der Wäsche u. s. w.

Nachweis von Orcin liefernden Flechten. Man kocht die Flechte einige nuten lang mit 5-procentiger Kalilauge, giefst die klare Lösung ab, fügt $CHCl_3$ hinzu d erwärmt 10 Minuten lang. Beim Verdünnen mit Wasser zeigt die Lösung eine rke grüngelbe Fluorescenz (s. Orcin) (H. SCHWARZ, *B.* 13, 543).

. **Palmellin.** *Vorkommen.* In einer Alge Palmella cruenta (PHIPSON, *J.* 1879, 3). — Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Dichroïtisch. ilt Eisen und Stickstoff. Giebt ein Absorptionsspektrum mit 2 schwarzen Bändern. ird durch Alkohol, Essigsäure oder durch Erwärmen coagulirt. Fault leicht. Gleicht n Hämoglobin.

. **Punicin.** Ist der Farbstoff des Purpurs der Alten. Er entsteht aus dem farblosen fte von Muscheln der Purpurschnecke (Purpura lapillus, P. haemastoma, Murexten) — an der Sonne (LACAZE-DUTHIERS, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technologie* 1860, 3). Eine Absorption von Sauerstoff findet hierbei nicht statt (SCHUNCK, *B.* 12, 1359). r Farbstoff ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; wenig löslich in siedendem nzol oder Eisessig, leicht in kochendem Anilin. Die Lösung in Anilin hat einen iten Absorptionsstreifen zwischen C und D, jene in Vitriolöl einen solchen zwischen und E (SCH.). Sublimirt in metallglänzenden Krystallen.

26. Pyocyanin. *Vorkommen.* Im blauen Eiter (FORDOS, *J.* 1860, 596; Lüc 1863, 658). — *Darstellung.* Das Verbandleinen wird mit Wasser, dem einige Tropfe zugesetzt sind, digerirt, die wässrige Lösung mit $CHCl_3$ geschüttelt und Letzterem das Py durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser entzogen. Die rothe Lösung wird mit BaC sättigt und die nun wieder blau gewordene Lösung mit $CHCl_3$ geschüttelt. Man lä Chloroform an der Luft verdunsten und entfernt aus dem auskrystallisirten Pyocyanin gelben Farbstoff durch Aether (FORDOS, *J.* 1863, 657). — Blaue Prismen oder Nadel beim Aufbewahren grün oder gelbgrün werden und dann an Aether einen gelben Fa abgeben. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger in Aether. durch Säuren roth, durch Alkalien wieder blau. Die alkalischen Lösungen werden Alaun und Bleizucker gefällt.

27. Farbstoff der Blumenblätter von **Rosa gallica.** *Darstellung.* Die mit erschöpften Blumenblätter werden mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung mit Blei gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (SENIER, *J.* 1878, 970). — Lichte Alkalien krystallisirte, mit den Oxyden der schweren Metalle amorphe Verbindung $Pb_2.C_{21}H_{29}O_{30}$.

28. Rottlerin $C_{11}H_{10}O_3$. *Vorkommen.* In dem Bandwurmmittel Kamala, das Abbürsten der hochrothen Drüschen und Sternhaare von den Früchten der l tinctoria *Roxb.* erhalten wird. (Dient in Ostindien zum Färben der Seide) (AN *J.* 1855, 669). Das Rottlerin wird daraus durch Aether ausgezogen. — Gelbe glänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, lei siedendem. Löslich in Alkalien mit tiefrother Farbe. Die alkoholische Lösu nicht gefällt durch Bleizucker. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure.

Nach LEUBE (*J.* 1860, 562) werden aus der Kamala durch Aether 2 Harze au die sich durch kalten Alkohol trennen lassen. Das darin leicht lösliche Harz schmilzt bei 80°, das schwer lösliche Harz $C_8H_{12}O_5$ schmilzt bei 191°. Bei sind spröde, rothgelb und lösen sich in ätzenden und kohlensauren Alk rother Farbe.

29. Rubidin. *Vorkommen.* In den Wassermelonen, Paradiesäpfeln, rothe (A. und G. DE NEGRI, *J.* 1879, 904). — Rothe Krystalle, unlöslich in W Alkohol, löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Die Lösungen zeigen ein ristisches Absorptionsspektrum. Wird durch NH_3 nicht verändert. Wird du oder HNO_3 blau.

30. Santalin (Santalsäure) $C_{15}H_{14}O_5$. *Vorkommen.* Im rothen Sandel Pterocarpus santalinus) (MEIER, *J.* 1847/48, 784; WEYERMANN, HÄFFELY, A — *Darstellung.* Man zieht Sandelholz mit Aether oder Weingeist aus, verdunstet kocht den Rückstand mit Wasser aus, löst ihn dann in Weingeist und fällt mit al Bleiacetat. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht und dann mit etwas We verdünnter Schwefelsäure zerlegt (MEIER). — Rothe, mikroskopische Prismen. 104°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether; in jedem Verhältniss löslich in Alkohol mit blutrother Farbe; löslich in Alkalien mit violetter Farbe. Bildet und Baryt fast unlösliche Verbindungen. — $Ba(C_{15}H_{13}O_5)_2$ (bei 100°). Dunkelvio tallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der ammoniakalischen Lösung des S $BaCl_2$ (W., H.). — $PbO.C_{15}H_{14}O_5$ (bei 100°) (W., H.).

In den wässrigen Auszug des Sandelholzes sollen nach MEIER übergehen Santalidid, Santaloid, Santaloidid und in den alkoholischen, aufser dem Sant Santaloxyd. WEYERMANN und HÄFFELY gelang die Darstellung all' dieser Kö

FRANCHIMONT (*B.* 12, 14) erhielt das Santalin nach diesem Verfahren nur a gröfserer Menge war dasselbe im Caliaturholze enthalten. Die Zusammenset sich zu $C_{17}H_{16}O_6$. Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsä beim Schmelzen mit Kali Essigsäure und Resorcin. Beim Erhitzen mit sehr c Salzsäure auf 150—180° entweicht (1 Mol.) Methylchlorid, und es entstehen z unlösliche Körper (von denen der eine schwarz und in Alkohol unlöslich ist; lösliche Körper entspricht der Formel $C_8H_{10}O_5$) und ein in der Säure löslicher sirter Körper. Mit HNO_3 giebt das Santalin $C_{17}H_{16}O_6$: Oxalsäure und eine Reduktionsmittel (Zn und HCl, Zinkstaub und Kalilauge) wirken nicht ein. M steht CH_3J. Eine alkalische Chamäleonlösung liefert Oxalsäure, Essigsäure und

Santal $C_8H_6O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Gemahlenes Sandelholz wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit HCl gefällt, der Niederschlag abgepresst, getrock Aether extrahirt. Der Aether zieht anfangs Santal aus und dann einen Körper C_{14}I verdunstet den Aether, setzt zum Rückstand Alkohol und lässt an der Luft verdu ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (WEIDEL, Z

'arblose, viereckige Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, kaltem hol u. s. w. Leicht löslich in verdünnter Kali- oder Natronlauge, schwer in NH_3. alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Liefert beim Schmelzen Kali Protokatechusäure.

Dibromsantal $C_8H_4Br_2O_3$. Kleine Krystallkörner, in Alkohol schwer löslich (WEIDEL).

Körper $C_{14}H_{12}O_4$. *Darstellung.* Siehe Santal (WEIDEL). — Zinnoberrothes Krystallr mit grünem Metallglanze. Schwer löslich in heifsem Weingeist, sehr schwer in r, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien mit purpurrother Farbe. Die sche Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ violettrothe Niederschläge.

Pterocarpin $C_{20}H_{16}O_6$. *Darstellung.* 500 Thle. Sandelholz werden mit 150 Thln. gen Kalkes gemengt, mit Wasser angefeuchtet, eingetrocknet und mit Aether ausgezogen. verdunstet den Aether, behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol (von 85%) und llisirt das aus dem Alkohol sich ausscheidende Pulver aus Aether um (CAZENEUVE, *Bl.* 23, — Seideglänzende Büschel. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, mehr in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Löst sich in kalter Salpetersäure mit smaragdr Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abscheidung Glukose (?).

Tectonerythrin. *Vorkommen.* In der „Rose“, d. h. dem rothen, warzigen Fleck den Augen des Auer- und Birkhahnes (WURM, *J.* 1872, 842). — Wird aus der „Rose“ h $CHCl_3$ ausgezogen. Löslich in $CHCl_3$, Alkohol, Aether, CS_2. Wird durch Chlorer entfärbt; färbt sich mit Vitriolöl indigblau und dann schwarz (WURM, *J.* 1875, 885). In verschiedenen Schwämmen (namentlich Suberites domuncula, Sub. massa, Sub. tus) hat KRUKENBERG (*J. Th.* 1879, 268) einen rothen Farbstoff aufgefunden, der sich : wie Tectonerythrin verhält. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Glycerin, entinöl und besonders in Alkohol u. s. w. Diesem rothen Farbstoff scheint ein beleres Absorptionsspektrum zuzugehören.

Uromelanin $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$. *Vorkommen.* Im Harne (THUDICHUM, *J.* 1868, 828). Glänzende, schwarze, brüchige Masse. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Alkalien. Giebt mit Chlor ein braunes, in Alkohol lösliches Substitutionsukt $C_{36}H_{38}Cl_5N_7O_{10}$. Die ammoniakalische Lösung giebt mit fast allen Metallsalzen lerschläge.

Urorubrohämatin $C_{34}H_{31}N_4FeO_7 + 8H_2O$. *Vorkommen.* Fand sich, neben Urohämatin, im Harne eines an Lepra Leidenden (BAUMSTARK, *B.* 7, 1170). — *Darung.* Man unterwirft den Harn der Dialyse, löst den Inhalt des Dialysators in Natronlauge fällt die Lösung mit HCl. Hierdurch wird Urofuscohämatin gefällt, während Urorubroitin gelöst bleibt. Wird die saure Lösung dialysirt, so fällt auch das Urorubrohämatin aus. Blauschwarze Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Salzlösungen. ich in Alkalien, kohlensauren Alkalien und Alkaliphosphaten und daraus durch Säuren t fällbar. Wird die mit Säure übersättigte alkalische Lösung dialysirt oder zur Trockne ampft, so scheidet sich das Urorubrohämatin aus. Löslich in säurehaltigem Alkohol violetter Farbe, in salzsäurehaltiger Kochsalzlösung mit rother Farbe. Liefert bei trocknen Destillation Pyrrol. Zeigt in saurer Lösung ein schmales Band vor D und breites hinter D; in alkalischer Lösung ein Band rechts von D, eines bei E, ein breites ts von F und eins rechts von G.

Urofuscohämatin $C_{34}H_{37}N_4O_5 + 8H_2O$. *Darstellung.* Siehe Urorubrohämatin. — varzes, glänzendes Pech. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Säuren, NaCl, saurer Kochsalzlösung. Löslich in Alkalien, kohlensauren und phosphorsauren Alkalien brauner Farbe und daraus durch Säuren in braunen Flocken fällbar. Löslich in ehaltigem Alkohol mit brauner Farbe. Liefert bei der trocknen Destillation Pyrrol. ler alkalischen Lösung ist ein Schatten zwischen D und E und ein solcher vor F nur Schwierigkeit zu erkennen.

Farbstoff der **Weintrauben** und des (Roth-) Weines (Önolin). In den veredenen Rebensorten sind verschiedene säureartige, zum Theil an Eisenoxydul gebundene ostoffe enthalten. Dieselben entstehen durch Oxydation der in den Trauben enthaln Gerbstoffe (GAUTIER, *Bl.* 32, 103).

Carignanetrauben (aus Roussillon) $C_{21}H_{20}O_{10}$. *Darstellung.* Die ausgepressten n Traubenhülsen (von frischen Trauben) werden mit Alkohol (von 85%) ausgezogen, in die nolische Lösung Bleizucker eingetragen und der entstandene Niederschlag, nach dem Trocknen 30°, mit Aether behandelt, welcher vorher mit Salzsäuregas gesättigt worden ist. Man filtrirt, ht den Rückstand mit Aether und zieht nun das freie Önolin durch Alkohol aus. Die alkoche Lösung wird eingedunstet und durch Wasser gefällt (GLÉNARD, *J.* 1858, 476; GAUTIER).

— Violettrothes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit carmin-rother Farbe. Liefert beim Schmelzen mit Kali Önoglucin $C_8H_6O_3$.

Dieselbe Weinsorte enthält einen **blauen Farbstoff** $C_{63}H_{60}N_2O_{30}.Fe$, den man durch partielles Neutralisiren des Weins mit Soda und Fällen mit NaCl als indigblaues Pulver erhalten kann. Das Eisen ist darin als Oxydul enthalten. Durch Behandeln des Farbstoffes mit salzsäurehaltigem Aether erhält man die freie, rothgefärbte Säure.

Der Farbstoff der **Grenachetrauben** (aus Roussillon) $C_{23}H_{22}O_{10}$ ist ein violettrothes Pulver.

Für technische Zwecke lässt sich Oenolin vortheilhaft aus Weinhefe gewinnen, die man mit Kalkmilch versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol und der genau nöthigen Menge Schwefelsäure zerlegt. Der Alkohol hinterlässt beim Verdampfen das Oenolin als schwarzes Pulver. Dasselbe wird zum Färben des Weins benutzt (Vareste, *Bl.* 29, 109).

35. Xylindeïn. *Vorkommen.* Im grünen Holze, das sich unter dem pathologischen Einflusse von Peziza aeruginosa im absterbenden Holze der Buche, Eiche und Birke bildet (Rommier, *Z.* 1868, 253; Liebermann, *B.* 7, 1102). — *Darstellung.* Man zieht das Holz mit kaltem Phenol aus und fällt die Lösung mit Alkohol oder Aether (L.). — Krystallisirt aus warmem Phenol in kleinen, stark kupferglänzenden, blauen, vierseitigen Plättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Vitriolöl mit grasgrüner, in Anilin mit dunkelgrüner Farbe. Zusammensetzung: C = 65,5%; H = 4,7%; N = 1,0% (L.).

Künstlich dargestellte Farbstoffe. Es sind im Folgenden nur diejenigen Farbstoffe aufgeführt, deren Constitution noch nicht erforscht ist. Eine vollständige Zusammenstellung (mit Literaturnachweis) der künstlich dargestellten Farbstoffe findet sich in: R. Meyer, „Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe." Braunschweig, 1880.

Die Bildung von Farbstoffen aus aromatischen Verbindungen knüpft sich an folgende Bedingungen (O. Witt, *B.* 9, 522). 1. Die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden (Chromophor) und einer salzbildenden Gruppe. Im Nitrobenzol oder Nitrophenol ist NO_2 das Chromophor. Bei den Nitroderivaten des Diphenylamins wächst die färbende Kraft mit steigender Zahl von Nitrogruppen. Azobenzol ist wohl gefärbt, aber kein Farbstoff. Dahingegen sind Oxy-, Amido- und besonders Triamidoazobenzol Farbstoffe. — 2. Das Chromophor äufsert seinen farbstofferzeugenden Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben in freiem Zustande sich befinden. Nitranilin und Nitrophenole sind blassgelb gefärbt, ihre Salze sehr stark (orangeroth) gefärbt; Rosanilin ist farblos, seine Salze intensiv gefärbt. Im Alizarin bildet die $(CO)_2$-Gruppe das Chromophor; das freie Alizarin ist viel weniger gefärbt als seine Salze (Lacke). Erhöht wir die „salzbildende Kraft" des Alizarins durch Einführung von NO_2, NH_2, OH (Purpurin), so steigt auch das Färbevermögen. — 3. Von zwei im übrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen „Salze" beständiger sind. Fluoresceïn ist ein unsol. Farbstoff seiner schwach sauren Natur wegen. Durch Eintritt von Brom entsteht intensive, beständige Farbstoff, das Eosin. — 4. Diejenigen Farbstoffe, welche eine correspondirende Anzahl von NH_2- oder OH-Gruppen besitzen, sind meist gleich gefärbt: Trinitrophenol und Trinitranilin, Alizarin und Diamidoanthrachinon, Rosanilin und Rosolsäure. — In der Reihe der Rosanilinfarbstoffe ist die Triphenylmethangruppe die Träger des farbstoffbildenden Elementes. Während Rosolsäure und die Phtaleïne gefärbt sind, ist das Oxydibenzophenon farblos (Döbner, *B.* 13, 614).

1. Aldehydgrün $C_{22}H_{27}N_3S_2O$. *Darstellung.* 4 Thle. Fuchsin werden in 2 Thln. und 6 Thln. H_2SO_4 gelöst und, nach Zusatz von 16 Thln. Aldehyd, so lange im Wasser erhitzt, bis ein Tropfen der Mischung mit H_2SO_4 angesäuertes Wasser rein blau färbt. Dann giefst man die Mischung in eine kochende Lösung von 48 Thln. Natriumhyposulfit in 3000 Thln. Wasser, lässt absetzen und filtrirt die grüne Lösung (Reimann, *J.* 1869, 1164). — Durch Versetzen mit NaCl oder Tannin kann der Farbstoff gefällt werden. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in Alkohol und fällt mit Aether (Hofmann, *B.* 3, 761). $C_{20}H_{19}N_3 + C_2H_4O + 2H_2S = C_{22}H_{27}N_3S_2O$. — Amorphe, grüne Masse, löslich in Alkohol, unlöslich in Ae...

2. Anilinbraun. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. geschmolzenem Anilin (oder Anilinviolett) mit 4 Thln. wasserfreiem, salzsaurem Anilin auf 240° (De Laire, 1863, 785). Ein anderer Farbstoff entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Rosanilin mit 1 Ameisensäure und ½ Thl. Natriumacetat erst für sich auf 140° und dann mit 3 Anilin (Wise, *J.* 1868, 906). Jacobsen (*J.* 1865, 857) erhielt „Anilinbraun" durch Erhitzen von 2 Thln. Anilin mit 1 Thl. Pikrinsäure auf 140°. — Ein ähnliches Braun entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Ammoniumchromat, unter nachherigem Zusatz Ameisensäure.

3. Anilingelb s. Amidoazobenzol S. 972.

rau. *Bildung.* Durch Erhitzen von Anilinviolett mit Aldehyd (P. und E. , *J.* 1866, 906).
deres Grau — **Mureïn** — entsteht durch Vermischen der Lösungen von salz-ilin, $K_2Cr_2O_7$ und Eisenvitriol (CARVÈS, THIRAULT, *J.* 1867, 964). Wahrschein-sich dasselbe Grau beim Erhitzen von 1 Thl. Anilin mit 5 Thln. flüssiger (BLOCH, *J.* 1869, 1165).

hwarz $C_{30}H_{25}N_5$(?) = $5C_6H_5N$. LIGHTFOOT (*J.* 1864, 819) erhielt zuerst ırz durch Behandeln von salzsaurem Anilin mit Kaliumchlorat und Kupfer-ÖCHLIN (*J.* 1865, 858) ersetzte das Kupferchlorid durch rothes Blutlaugen-F-JAVAL (*J.* 1868, 990) durch Chromdioxyd. Später fand LIGHTFOOT (*J.* 1872, Vanadinsalze noch viel geeigneter zur Darstellung von Anilinschwarz sind, hlorid. Aehnlich verhalten sich Cersulfat (KRUIS, *J.* 1874, 1217) und $KMnO_4$, *B.* 9, 141). Auch durch Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Sauer-nilinsalze kann Anilinschwarz bereitet werden (COQUILLON, *J.* 1875, 1180; . Das durch Elektrolyse einer Lösung von salzsaurem Anilin am + Pole ab-Anilinschwarz ist nach GOPPELSRÖDER (*J.* 1876, 702) $C_{24}H_{21}N_4Cl = (C_6H_5N)_4$. rohen Produkte werden durch Wasser, Alkohol, Aether und Benzol fremde, ge Beimengungen entzogen. Durch Kalilauge erhält man aus dem Salze die welche schwarz, metallglänzend, krystallinisch ist. Sie ist unlöslich in Wasser, d Benzol; einsäurig. (Vrgl. GÖPPELSRÖDER, *J.* 1877, 1237; RHEINECK, *J.* .

rch $KClO_3$ und Kupfersalze u. s. w. aus Anilin erhaltene Anilinschwarz ist lich mit dem durch Elektrolyse bereiteten identisch. Die Basis in demselben ist erbunden mit wechselnden Mengen Säure. — Nach AL. MÜLLER (*J.* 1871, 1110) er-ieses Schwarz durch Erwärmen einer Lösung von 20 g $KClO_3$, 16 g NH_4Cl, 30 g ıl und 40 g salzsauren Anilins in 500 ccm Wasser auf 60°. Durch Auskochen rehaltigem Alkohol wird dem Niederschlag ein brauner Farbstoff entzogen . 9, 617). Derselbe löst sich in warmem Anilin mit blauer Farbe und wird daraus gefällt. Er löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, und Wasser fällt aus das Sulfat in grünen Flocken. Bei 100° getrocknet entspricht das Anilin-Formel $(C_6H_5N)_3$.HCl; das im Vacuum getrocknete Salz ist $(C_6H_5N)_6$.2HCl. ıan bei höherer Temperatur (110—160°), so verliert das Anilinschwarz fort-Cl (NIETZKI, *B.* 11, 1094). Bei längerem Kochen von Anilinschwarz mit Zinn ıre oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen p-Phenylendiamin ıidodiphenylamin $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ (NIETZKI, *B.* 11, 1097).

ylanilinschwarz $C_{34}H_{29}N_5O_2 = C_{30}H_{23}(C_2H_3O)_2N_5$. *Bildung.* Beim Kochen Base des Anilinschwarzes mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, *B.* 11, 1096). — Pulver, ganz unlöslich in Anilin und Vitriolöl.

säure des Anilinschwarzes. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Anilin-rauchender Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser (NIETZKI, *B.* 9, 690). grüne Flocken, löslich in Wasser, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Lös-ılien. Die Salze sind amorph, schwarz, meist unlöslich.

lanilinschwarz $C_{36}H_{29}N_5 = C_{30}H_{24}(C_6H_5)N_5$. *Bildung.* Bei 6—8 tägigem ın essigsaurem Anilinschwarz mit 8—10 Thln. Anilin auf 150—160° (NIETZKI, vrgl. *B.* 11, 1096). Sobald eine Probe des Produktes sich ziemlich vollständig löst, wird dasselbe in verdünnte Salzsäure gegossen, der Niederschlag in Alko-mit Natron gefällt und das freie Phenylanilinschwarz wiederholt in Aether laraus mit HCl gefällt. — Die freie Base löst sich mit Fuchsinfarbe in Aether; mit blauer Farbe. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 wird eine Sulfonsäure gebildet. $_5$.HCl. Kleine kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und ht löslich in Alkohol. — $(C_{36}H_{29}N_5.HCl)_2.PtCl_4$. Violetter, krystallinischer Nieder-öslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $C_{36}H_{29}N_5$.HJ. — Pikrat. $H_3(NO_2)_3O$. Undeutlich krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol.

linschwarz $(C_7H_7N)_5$. *Bildung.* Ist dem Anilinschwarz beigemengt, wenn toluidinhaltigem Anilin bereitet wird. Entsteht bei der Oxydation von o-IETZKI, *B.* 11, 1097). — Blauviolett; etwas löslich in Alkohol, sehr leicht in Anilin. Kann daher aus der Base des rohen Anilinschwarzes durch $CHCl_3$ werden. Die Salze sind grün.

iches Anilinschwarz. Bemerkenswerth für die Darstellung dieses Farb-lass zu seiner Darstellung äufserst geringe Mengen von vanadinsauren Salzen UYARD, *J.* 1876, 1205; HOMMEY, GOUILLON, WITZ, *J.* 1876, 1208). 1 Thl. nügt für 270000 Thle. Anilinsalz (WITZ, *J.* 1877, 1239 und 1241). Nach

GRAWITZ (*Bl.* 32, 456) soll übrigens 0,1 mg $K_2Cr_2O_7$ auch schon genügend sein. Lösung von 125 g Anilinsalz in 1 l Wasser schwarz zu färben.

Dem Anilinschwarz kommt die unangenehme Eigenschaft zu, beim Lagern. grünen. Nach BRANDT (*J.* 1875, 1179) wird diese Erscheinung hervorgerufen durch Säuregehalt des Farbstoffes. Man erhält ein nicht nachgrünendes Schwarz, we Farbstoff noch mit $K_2Cr_2O_7$ behandelt wird (vrgl. KÖCHLIN, *J.* 1877, 1240). Der stoff nimmt hierbei CrO_3 auf und wandelt sich dadurch in das Chromat der Anilin base um (NIETZKI, *B.* 11, 1101).

Ein in Wasser lösliches Anilinschwarz bildet sich beim Erhitzen von 17 Nitrobenzol, 175 Thln. Anilin, 200 Thln. Salzsäure, 16 Thln. Eisenfeile und 2 Thl zertheiltem Kupfer auf 200° (COUPIER, *J.* 1868, 990). Der Farbstoff löst sich in A und Säuren und ist daher verschieden von LIGHTFOOT's (unlöslichem) Anilin — Darstellung einer unzerstörbaren Anilinschwarztinte: REIMANN, *J.* 1870, 123

6. Anthracenorange. *Bildung.* Beim Kochen von α-Dinitroanthrachinon mit Lösung von Zinnoxydulnatron (BÖTTGER, *J. pr.* [2] 2, 130). — Sublimirt in granat federartigen Nadeln mit grünlichem Flächenschiller. Löslich in Alkohol. Aether, wenig in CS_2, gar nicht in Ligroïn. Unzersetzt löslich in Vitriolöl; wird von A nicht verändert. Schmelzp.: 225°.

7. Violettblauer Farbstoff aus **Dimethylanilin** und **Chloranil.** *Bildung.* Be wärmen von 2 Thln. Dimethylanilin mit 1 Thl. rohem Chloranil auf 60—70° (M LUCIUS, BRÜNING, *B.* 13, 212, 2100). Entsteht auch bei der Einwirkung von chinon oder Dichlornaphtochinon auf Dimethylanilin (WICHELHAUS, *B.* 14. 18 GREIFF *B.* 12, 1610). — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure die Base C

8. Lydin. *Bildung.* Beim Kochen der Lösungen von 100 g Anilin, 100 g in Salzsäure, 120 ccm Wasser und von 90 g rothem Blutlaugensalz in 850 ccm Wasser *Z.* 1869, 734. — Violettes Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, wenig Aether und Benzol, sehr leicht in organischen Säuren mit violetter Farbe.

9. Mauvanilin $C_{19}H_{17}N_3 + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation eines von Anilin mit etwas Toluidin. Ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung anilin (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 236). $2C_6H_7N + C_7H_9N + O_3 =$ $+ 3H_2O$. — Hellbraune Krystalle. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 120— Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem, lös kohol, Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren und sind metallgrünglä lösen sich etwas in kaltem Wasser. Sie färben Seide und Wolle malvenroth.

Triäthylmauvanilin $C_{25}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_2H_5)_3N_3$. Weifs, krystallinisc in Alkohol und Aether. Die Salze färben Seide und Wolle blauviolett.

Triphenylmauvanilin $C_{37}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_6H_5)_3N_3$. *Darstellung.* Aus und Anilin (D., G., CH.) — Gelblichweifs, krystallinisch. Unlöslich in Wasser Alkohol und Aether. Die Salze sind blaue Farbstoffe.

10. Mauveïn (MAUVE, Anilinpulver) $C_{27}H_{24}N_4$. War der erste technisch Anilinfarbstoff (PERKIN, 1856). Entsteht beim Vermischen der Lösungen von und $K_2Cr_2O_7$ (PERKIN, *J.* 1859, 756). Man sammelt den Niederschlag nach 10— digerirt ihn wiederholt mit Benzol und löst ihn dann in Holzgeist. — Auch d deln von Anilinsalzen mit anderen Oxydationsmitteln entsteht Mauveïn z. B. (WILLIAMS, *J.* 1859, 759), mit PbO_2 und Schwefelsäure (PRICE, *J.* 1859, 759) bekannte Violettfärbung des Anilins durch Chlorkalklösung beruht auf der Mauveïn. — Das käufliche Mauveïn wird durch Oxydation eines Gemenges von An (p-?) Toluidin bereitet (PERKIN, *J.* 1863, 420; *Soc.* 35, 717). — Das freie Mau glänzend schwarzes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit violetter, durch Säuren werdender Farbe löst. Unlöslich in Aether. Treibt Ammoniak aus. Ve mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure. Die zweifachsauren Salze sind unbeständig und geben schon an Alkohol die Hälfte der Säure ab. Beim E Anilin entsteht, ohne gleichzeitige Ammoniakentwickelung, ein blauer Farbs scheint entsteht derselbe auch beim Erhitzen von Mauveïn für sich. Löst Erwärmen in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, violettblau sind. — $C_{27}H_{24}N_4$.HCl. Kleine, metallgrünglänzende Prismen (aus Alkohol). $PtCl_4$ (A = $C_{27}H_{24}N_4$). Grofse, goldfarbene Krystalle, schwer löslich in Alkohol; Blaue, kupferglänzende Krystalle; — A.2HCl.$PtCl_4$. Dunkelblauer Niederschlag; wird zersetzt. — A.HCl.$AuCl_3$. Krystallinisches Pulver. — A.HBr. Schwerer löslich saure Salz. — A.HJ. Grünglänzende Prismen; noch schwerer löslich. — Das Sulfat löslich in Alkohol. — Acetat $A.C_2H_4O_2$. Krystalle. — Carbonat $A.H_2CO_3$. Prismen; verliert beim Trocknen CO_2.

ethylmauveïn (Dahlia) $C_{29}H_{28}N_4 = C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4$. *Darstellung.* Man erhitzt n mit Aethyljodid und Alkohol, filtrirt, verdunstet das Filtrat und versetzt den Rück- nit Alkohol und Natron. Man fällt den Farbstoff durch Wasser, wäscht ihn mit kaltem und löst ihn dann in heißem. Die Lösung fällt man mit Kochsalz und krystallisirt den Nieder- les salzsauren Salzes aus heissem Wasser um (PERKIN, *Soc.* 35, 721). — $C_{29}H_{28}N_4.HCl$. Roth- s Krystallpulver. Mäßig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol mit hellpurpurrother löslich in conc. Salzsäure mit blauer Farbe. — $(C_{29}H_{28}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgrünglänzender schlag. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{29}H_{28}N_4.HJ.J_2$. Wird zuweilen direkt bei der kung von C_2H_5J auf Mauveïn erhalten. — Goldgrünglänzende Krystalle.

seudomauveïn $C_{24}H_{20}N_4$. *Bildung.* Bei der Oxydation von reinem Anilin (PER- *Soc.* 35, 725). — Krystallinisch; in Alkohol leichter löslich als Mauveïn. Starke Base; det sich mit CO_2. Die Salze sind in Alkohol sehr leicht löslich (Unterschied von lauveïnsalzen). Färbt Seide auf dieselbe Weise wie Mauveïn. Löst sich in Vitriolöl rüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser blau und dann purpurn wird. $_4H_{20}N_4.HCl$. Goldgrün glänzend. In Wasser leichter löslich als salzsaures Mauveïn; t leicht löslich in Alkohol. — $(C_{24}H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Schwarzer, unkrystallinischer schlag.

'arasaffranin $C_{20}H_{18}N_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Mauveïn mit verdünnter äure und allmählich zugesetztem Beisuperoxyd (PERKIN, *Soc.* 35, 728). Man fällt die g mit überschüssigem Natron, kocht das Filtrat mit etwas Zinkpulver und Kreide, und fällt das Filtrat mit Salzsäure und NaCl. Den Niedercchlag löst man in uge und fällt die Lösung wieder mit HCl und NaCl. — Homolog mit Saffranin. — $N_4.HCl$. Undeutliche, braunrothe Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{20}H_{18}N_4.HJ$. kohol weniger löslich als das salzsaure Salz. — $C_{20}H_{18}N_4.HNO_3$. Lange Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und nicht eicht in kaltem Alkohol.

igrosin. Mit diesem Namen werden blaue oder schwarze Farbstoffe bezeichnet, i der Oxydation von Anilin entstehen. Zu ihrer Darstellung werden (nach WOLFF, 79, 1161) 22 Thle. reines salzsaures Anilin mit 10 Thln. syrupförmiger Arsen- (70% trockne Säure enthaltend) 4—5 Stunden lang auf 190° und dann auf 220— rhitzt. Das unangegriffene Anilin destillirt man, nach dem Zusatz von Natronlauge, öst die rückständige Base in kochender Salzsäure und fällt die Lösung mit NaCl. 'as Nigrosin $C_{36}H_{27}N_3$ aus reinem Anilin ist tiefblauschwarz, jenes aus toluidin- em Anilin schwarz. Die Lösungen des Nigrosins in säurehaltigem Wasser besitzen tarke blutrothe Fluorescenz. Sie lösen sich ziemlich in Alkalien, leicht in Benzol 'etroleum und werden durch Reduktionsmittel entfärbt. — $C_{36}H_{27}N_3.HCl$.

henocyanin (Phenolblau) C_6H_5NO oder $C_6H_7NO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung auerstoff (Luft) auf ein Gemenge von Phenol und NH_3. (PHIPSON, *B.* 6, 823). — elblaue, kupferglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol NH_3. Wird durch Säuren roth gefärbt.

affranin $C_{21}H_{20}N_4 = \begin{matrix} N.C_6H_4.CH_2.N.C_6H_4.CH_3 \\ N.C_6H_3(NH_2).CH_2. \end{matrix}$ (?) (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, *Bildung.* Wird erhalten beim Behandeln von o-Toluidin mit salpetriger Säure und ren des gebildeten Azokörpers durch $K_2Cr_2O_7$. Nach WITT (*B.* 10, 874) entsteht affranin durch die Spaltung von Amidoazo-o-Toluol, bewirkt durch eine kleine e salzsauren Toluidins. $2C_7H_7.N_2.C_7H_6(NH_2) = C_{21}H_{20}N_4 + CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ (p-To- diamin). Ein Oxydationsmittel ist daher nicht gerade erforderlich. Das hierbei als produkt erhaltene p-Toluylendiamin liefert, wenn man die heißen Lösungen von seines salzsauren Salzes und von 2 Mol. salzsauren o- oder p-Toluidins mit $K_2Cr_2O_7$ zt, viel Saffranin (WITT, *B.* 12, 939; BINDSCHEDLER *B.* 13, 207). — Die Handelswaare t aus salzsaurem Saffranin, das man durch Umkrystallisiren aus siedendem, salzsäurehal- Wasser rein erhält. — Die freie Base bildet rothbraune Krystalle, die nach dem nen bei 100° einen schwachen, ins Grüne spielenden Metallglanz annehmen. Leicht i in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Uebergießt man die Salze mit Vitriolöl, tsteht eine blaue Lösung, die auf tropfenweisen Zusatz von Wasser erst grün und zu- riolett wird (charakteristisch). — $C_{21}H_{20}N_4.HCl$. Feine, röthliche Krystalle. Löslich in r und Alkohol; unlöslich in Salzlösungen. Die alkoholische Lösung ist rothgelb gefärbt uorescirt. Absorptionsspektra der verschiedenen Saffraninlösungen (in H_2SO_4): LANDAUER, 1772. — $(C_{21}H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothes, krystallinisches Pulver; fast unlöslich in r, Alkohol und Aether. — $C_{21}H_{20}N_4.HNO_3$. Rothbraune Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{20}N_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braunrothe Nadeln; h in Wasser, Alkohol und Aether.

14. Xylidinroth. Reines Xylidin, sowie ein Gemenge von Xylidin und Toluidin, liefern bei der Oxydation keinen rothen Farbstoff. Wohl aber entsteht ein solcher bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und Xylidin (HOFMANN, *B.* 2, 378).

CCXXX. Gerbstoffe (vrgl. Glukoside S. 1810).

WIESNER: Rohstoffe des Pflanzenreichs.

Es werden gegenwärtig unter der Bezeichnung Gerbstoffe eine Reihe verschiedenartiger Körper zusammengefasst, denen eigentlich nur die Eigenschaft gemeinsam zukommt, mit Eisenchlorid eine blaue oder grüne Färbung zu erzeugen. Diese Verbindungen haben meist einen zusammenziehenden Geschmack, werden von Leimlösung gefällt, reduciren die Lösungen der edlen Metalle, absorbiren in Gegenwart von Alkalien Sauerstoff und bräunen sich dabei. Sehr häufig schlagen sie sich auf der frischen thierischen Haut nieder, aber nicht immer wird hierbei eine Gerbung bewirkt, d. h. der Haut die Fähigkeit zu faulen benommen und zu dem geschmeidigen „Leder" auszutrocknen. So ist z. B. die *Gerbsäure* der Galläpfel — das Tannin — ganz ungeeignet zur Lederfabrikation.

Die „Gerbstoffe" sind sehr verbreitet im Pflanzenreiche, besonders die eisengrünenden. Man findet sie namentlich in den jungen Pflanzenzellen, in Blüthen und unreifen Früchten. (Beim Zerschneiden von Aepfeln mit einem eisernen Messer wird das Eisen gebläut.)

WAGNER (*Fr.* 5, 1) unterscheidet pathologischen und physiologischen Gerbstoff. Die pathologischen Gerbstoffe sind häufig Glukoside, sie werden zwar durch Leim gefällt, bewirken aber keine Gerbung. Sie liefern bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure Gallussäure und dann auch bei der trockenen Destillation Pyrogallol. Die physiologischen Gerbstoffe sind die allein Leder erzeugenden. Sie liefern bei der trockenen Destillation Brenzkatechin. Nach WATTS (*B.* 10, 1764) werden die pathologischen Gerbstoffe durch Eisenchlorid gebläut, die physiologischen aber dadurch grün gefärbt.

Die Gerbstoffe sind meist saurer Natur. Wenn man aber bedenkt, dass Eisenchlorid nicht blofs mit Säuren (Salicylsäure, Gallussäure..), sondern auch mit Phenolen, Alkoholen, Aldehyden u. s. w. Färbungen erzeugt, so ist wohl anzunehmen, dafs die jetzt als Gerbstoffe bezeichneten Körper den verschiedensten Körperklassen der organischen Chemie angehören.

Quantitative Bestimmung der Gerbstoffe. Von den zahlreichen, zur Prüfung von Gerbstoffen vorgeschlagenen Methoden, hat sich jene von LÖWENTHAL (*Fr.* 16, ... als die beste und bequemste bewährt. Dieselbe beruht auf der Oxydirbarkeit der Gerbstoffe durch Chamäleonlösung. Die Oxydation verläuft aber nur dann gleichmäfsig, wenn gleichzeitig ein anderer oxydirbarer Körper — Indigo — vorhanden ist. Man titrirt ... wässrigen Auszug des Gerbmaterials mit $KMnO_4$, fällt dann einen anderen Theil des Auszuges durch Leim (oder thierische Haut) und titrirt in der filtrirten Flüssigkeit abermals mit $KMnO_4$. Dadurch erfährt man, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation der ... mengungen erforderlich ist. Die Methode erfordert folgende Lösungen:

Chamäleonlösung. 1 g Salz im Liter (KATHREINER, *Fr.* 18, 113). — Lösung ... Indigokarmin in Wasser. Von der filtrirten Lösung sollen 20 ccm durch 10 ... Chamäleonlösung oxydirt werden. — Leimlösung. 75 g hellster Leim werden ... Nacht in kaltem Wasser eingeweicht, dann das Wasser abgegossen, der Leim im Wasserbade geschmolzen und mit reinem Kochsalz gesättigt. Man verdünnt hierauf mit ... sättigter Salzlösung auf 3 l und filtrirt.

Von der zu titrirenden Menge Gerbstoffauszug wird so viel genommen, dafs ... 0,06—0,08 g $KMnO_4$ zur Titrirung bedarf. (Hat man Sumach zu analysiren, so ... man 10 g davon wiederholt mit Wasser aus, bringe die Auszüge auf 2 l und ... 100 ccm = 0,5 g Sumach an.) Die gerbstoffhaltigen Auszüge sind in Gefäfse zu giefsen, welche einige Tropfen Eisessig oder reine Phosphorsäure enthalten. Dies geschieht, ... das Schimmeln der Auszüge zu vermeiden.

Um absolute Zahlen, oder wenigstens vergleichbare Resultate, zu erhalten, darf ... den Titer der Chamäleonlösung nicht auf einen Gerbstoff stellen (z. B. Galläpfel), ... man einen anderen (z. B. Sumach) bestimmen will, sondern man wählt die beste Handelswaare als Einheit und vergleicht Sumach mit Sumach u. s. w. Es wird zunächst ... Wirkungswerth des Chamäleons festgestellt und dazu 20 ccm Indigolösung mit 1 l Wasser und etwas verd. Schwefelsäure versetzt und dann mit $KMnO_4$ titrirt, bis alle grüne Färbung (am besten auf weifser Unterlage wahrnehmbar) verschwunden ist. Dann wi...

an den Versuch, nachdem man dem Gemisch von Indigo und Wasser zuvor 20 ccm :rbstofflösung zugesetzt hat. (Letztere wird bereitet durch Auskochen von 10 g h, Galläpfel oder 25 g Eichenrinde mit Wasser und Verdünnen des Auszuges auf Endlich werden 100 ccm Gerbstofflösung mit 100 ccm Leim und hierauf mit 50 ccm ', welche 5 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) oder 2—2,5 g H_2SO_4 enthalten, t. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt, und verwendet 50 ccm des Filtrates tration, indem wiederum 20 ccm Indigolösung und 1 l Wasser vorher zugesetzt . Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Bestimmung giebt an, wie viel leonlösung zur Oxydation fremder Stoffe verbraucht worden ist. Ein kleiner Fehler),4 ccm Chamäleonlösung entsprechend) rührt davon her, dass die Leimlösung eben- ırch $KMnO_4$ oxydirbare Stoffe enthält. (Vgl. KATHREINER, *Fr.* 18, 114).

dustrie der Gerbstoffe. Es ist schon oben angeführt worden, dass nicht jeder ınte Gerbstoff sich zur Lederfabrikation eignet. Für die Gerberei werden ichlich verwendet die Gerbstoffe der Eichen-, Weiden-, Buchen-, Fichtenrinde, der en, der Dividivischoten, des Sumachs u. a. Alle übrigen Gerbstoffe verwendet man ichlich in der Färberei, Medicin, zur Darstellung von Gallussäure, Tinte u. s. w. Process des Gerbens ist kein chemischer; der auf der Haut niedergeschlagene ɔff bildet mit dieser keine chemische Verbindung, sondern wirkt rein mechanisch. ist eine wahre Gerbung auch durch andere Stoffe möglich (wie schwefelsaures :yd nach KNAPP, durch Alaun und Kochsalz bei der Weifsgerberei, durch Fette Sämischgerberei).

: gewöhnliche Schreibtinte besteht aus, in Wasser suspendirtem, gallussaurem :yduloxyd. Damit der Niederschlag sich nicht allzu schnell absetzt, wird Gummi m hinzugesetzt. Man bereitet die Tinte direkt durch Stehenlassen eines Gemenges läpfeln, Wasser, Eisenvitriol und Gummi. Eine mit Indigolösung versetzte Gallus- :ifst Alizarintinte. Sie enthält das Eisensalz zum Theil gelöst durch anwesende daher ihre Dünnflüssigkeit. Das Nachdunkeln derselben rührt davon her, dass e Säure der Tinte durch Basen im Papier, vielleicht auch durch atmosphärisches iiak, abgestumpft wird. — Die Copirtinte ist gewöhnliche Gallustinte nur mit gröfseren Zusatz von Gummi.

.rbige Tinten werden jetzt meist durch Auflösen von Anilinfarben dargestellt :hwarze Tinte). Die rothe Tinte wurde früher aus Cochenille bereitet, die blaue Auflösen von Berlinerblau in Oxalsäure.

bstoffe der **Acacien**. Als **Bablah** werden die Hülsenfrüchte verschiedener rten bezeichnet, besonders von A. arabica (ostindisches Bablah) und A. nilotica iches Bablah). Die Früchte sind sehr gerbstoffreich und werden zum Gerben und hwarzfärben benutzt. — Hält 19% Gerbstoff (WAGNER, *Fr.* 5, 10).

:enrinde (Betula alba). Hält indifferentes Betulin und eisengrünenden Gerbstoff. erben eignet sich nur die innere Rinde. Zur Darstellung von Birkentheer (für ıtenfabrikation) benutzt man nur die weifse, betulinreiche Aufsenrinde. — Bestand- STÄHELIN, HOFSTETTER, *A.* 51, 78.

utansäure $C_{14}H_{14}O_9$ in Calluna vulgaris. Siehe S. 1621.

ıagerbsäure — s. Glukoside S. 1810.

ıovasäure — s. Glukoside S. 1811.

.divi. Mit diesem Namen bezeichnet man die in Südamerika und Westindien ischen Früchte von Caesalpinia coriaria *Willd.* Das Parenchym derselben hält erbstoff (WAGNER). Die Früchte werden zum Gerben und Schwarzfärben benutzt. halten Gallussäure (STENHOUSE, *A.* 45, 16) und Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ (LÖWE, 40).

ıengerbstoff. Die gerbstoffreichsten Rinden kommen von Quercus pedunculata). sessiliflora *Sm.*, Q. Cerris *L.* (Mitteleuropa) und Q. rubra *L.* (Nordamerika). ·rbstoff findet sich nur im jungen Gewebe und fehlt gänzlich in der Borke. Die n Rinden („Spiegelrinde") gewinnt man von den jungen borkefreien Stämmen und ı. Gerbsäuregehalt: 6—11% (WAGNER; vrgl. OSER, *J.* 1876, 903).

: Eichenrinde enthält einen leicht in Wasser löslichen und einen darin schwer lös- ·erbstoff (NEUBAUER, *Fr.* 10, 37), jedenfalls aber kein Galläpfeltannin (LÖWE, *Fr.*). Nach GRABOWSKI (*A.* 145, 1) zieht Wasser aus der Eichenrinde Eichenroth Glukosid — Eichengerbsäure (s. Glukoside S. 1811) — aus. Eichenrinde enthält :m Gallussäure (BÖTTINGER, *A.* 202, 270; ETTI, *M.* 1, 264) und einen in Aether ı Körper, dessen wässrige Lösung beim Kochen **Ellagsäure abscheidet** (LÖWE, 211), Quercit, Levulin und einen syrupartigen, **reducirungsfähigen Zucker** *B.* 14, 1827).

8. Der Gerbstoff des **Erlenholzes** ist ein Glukosid.

9. Fichtenrinde (von Abies excelsa *Lam.* in Europa, von A. alba *Mill.* und A. canadensis *Mich.* in Nordamerika) hält 7,3% Gerbstoff (WAGNER).

10. Filixgerbsäure ist ein Glukosid.

11. Die **Galläpfel** entstehen durch den Stich der Weibchen der Gallwespe (Cynips gallae tinctoriae *Olir.*), welche in die Rinde von jungen Zweigen von Eichen u. s. w. ein Ei legt. Es entsteht hierdurch eine Anschwellung, in welchem das junge Insekt sich völlig entwickelt, alsdann die Anschwellung („Galle") durchbohrt und entschlüpft. Die nicht durchbohrten Gallen sind die gerbstoffreichsten. Am gesuchtesten sind die kleinasiatischen Galläpfel, welche sich auf Quercus infectoria *Olir.* bilden. Die mitteleuropäischen Galläpfel werden durch den Stich von Cynips Kollari *Hart.* auf Quercus sessiliflora, Q. pubescens erzeugt. Die grofsen ungarischen Galläpfel werden von Cynips hungarica *Hart.* auf Quercus pedunculata *Ehrh.* gebildet. Die sehr gerbstoffreichen chinesischen Galläpfel entstehen an den Blättern und Blattstiehlen von Rhus semialata *Mur.* (?) durch den Stich einer Blattlaus Aphis chinensis *Doubl.*

12. Gambir (Terra japonica) wird durch Auskochen der jungen Triebe und Blätter von Uncaria Gambir *Roxburgh* (auf den holländischen Inseln der Riouw-Lingga-Gruppe) dargestellt. Findet die gleiche Verwendung wie Katechu. — Nach GAUTIER (*Bl.* 30, 568) erhält Gambir drei durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennbare Katechine, die in mikroskopischen Nadeln krystallisiren.

a-Katechin $C_{40}H_{38}O_{18} + 2H_2O$ ist in grösster Menge vorhanden (12%); Schmelzp.: 204—205°. 100 Thle. Wasser lösen bei 50° 9, 9 Thle.

b-Katechin $C_{42}H_{28}O_{16} + H_2O$. Schmelzp.: 176—177°. Ist zu 2% im Gambir enthalten.

c-Katechin $C_{40}H_{38}O_{16} + H_2O$. Schmelzp.: 163°. 100 Thle. Wasser von 50° lösen 5,3 Thle. Gehalt: 6,5% vom Gambir.

13. Gelbholz. a. Echtes Gelbholz, Färber-Maulbeerbaum (Morus tinctoria L. = Maclura aurantiaca *Nutt.*). Kommt aus Cuba, Jamaica, Portorico und wird in der Färberei benutzt. Hält Maklurin, Morin und eine Gerbsäure $C_{15}H_{12}O_7$.

1. **Maklurin** (Moringerbsäure) $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$. *Darstellung.* Das geraspelte Gelbholz wird 2—3 Mal mit Wasser ausgekocht, die Auszüge bis auf die Hälfte vom Gewicht des angewandten Holzes verdampft und stehen gelassen. Es scheiden sich Morin und Morinkalk ab. Das Filtrat dampft man ein und setzt HCl hinzu. Dadurch fällt Maklurin aus (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 352). — LÖWE (*Fr.* 14, 118) schüttelt das Filtrat vom Morinniederschlag mit Essigäther aus, verdunstet den Essigäther, löst den Rückstand in kaltem Wasser und fällt die Lösung durch festes Kochsalz. Hierbei scheidet sich zunächst eine braune, amorphe Gerbsäure $C_{15}H_{12}O_7$ ab und später Maklurin. — BENEDIKT (*A.* 180, 114) empfiehlt, die schlammigen Bodensätze, welche sich gelegentlich der Darstellung von Gelbholzextrakt im Grofsen bilden, mit verdünnter Salzsäure anzurühren und dann wiederholt aus heifsem Wasser umzukrystallisiren. — Die Ablagerungen in der Mitte der Blöcke von Gelbholz bestehen gröfstentheils aus Maklurin. Man braucht sie nur wiederholt aus salzsäurehaltigem Wasser umzukrystallisiren (WAGNER, *J.* 1850, 529). — Hellgelbes Krystallpulver. Verliert bei 130° das Krystallwasser, schmilzt bei 200° (W.) und zersetzt sich oberhalb 270° unter Bildung von CO_2 und Brenzkatechin. 1 Thl. löst sich in 190 Thln. Wasser von 14° (B.); leicht löslich in Alkohol und Äther. Giebt mit Eisenoxyduloxydlösung einen grünschwarzen Niederschlag. Wird durch Alkaloïde, Leimlösung und Albuminate gefällt; kann aber nicht zum Gerben benutzt werden (L.) Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Die Lösungen in Alkalien bräunen sich an der Luft. Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge (H., P.) oder beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° (B.) glatt in Phloroglucin und Protokatechusäure $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O = C_6H_6O_3 + C_7H_6O_4$. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure entstehen Phloroglucin und Machromin. Beim Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam werden Phloroglucin und ein Körper $C_{14}H_{12}O_5$ gebildet. Die Lösung in Vitriol scheidet nach einigem Stehen Rufimorinsäure aus. Schwache Säure; treibt indess beim Kochen mit $BaCO_3$ und Wasser 1 Mol. CO_2 aus (B.). — Kalk- und Eisensalz: WAGNER. — $Pb.C_{13}H_8O_6 + H_2O$. Gelbe, blättrige Krystalle, erhalten durch Versetzen siedenden Maklurinlösung mit heifser, verdünnter Bleizuckerlösung (HLASIWETZ, PFAUNDLER). $Pb_5(C_{13}H_7O_7)_2 + 2H_2O = 2C_{13}H_6O_6.Pb_2 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. Eigelber Niederschlag, gebildet durch Eingiefsen einer alkoholischen Maklurinlösung in überschüssige alkoholische Bleizuckerlösung (.

Acetylmaklurin $C_{15}H_{12}O_7 + \frac{1}{2}H_2O = C_{13}H_9(C_2H_3O)O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Aus Maklurin und Acetylchlorid bei 100° (HLASIWETZ, PFAUNDLER *J.* 1864, 560). — flüssiges Oel.

Brommaklurin $C_{13}H_7Br_3O_6 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen von, unter

, Maklurin mit (3 Mol.) Brom. (BENEDIKT *A.* 180, 117). — Mikroskopische Nadeln rem Alkohol).

:omin $C_{14}H_{10}O_5 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man kocht eine nicht zu concentrirte ıng mit Zink und Schwefelsäure, versetzt die hochrothe Lösung mit $^1/_8$ Vol. Alkohol t mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und ıcker Machromin gefällt, während Phloroglucin in Lösung bleibt. Der Bleiniederschlag H_2S zerlegt, die Lösung eingedunstet und das Auskrystallisirte aus wässrigem Alkohol irt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 558). — Farblose, flimmernde Kryställchen. :r löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Aether. Reducirt Fehösung in der Wärme. Die heifs bereitete wässrige Lösung färbt sich an der :ilchenblau. In der sehr verdünnten alkoholischen Lösung bewirkt Eisenchlorid rothe, später königsblau werdende Färbung. Dieses blaue Oxydationsprodukt Natriumamalgam (oder Zn und HCl) wieder zu Machromin reducirt.

:tionsprodukt $C_{14}H_{12}O_5$ (?). *Darstellung.* Man erhitzt eine Lösung von Mak. Thln. Wasser mit Natriumamalgam, sättigt die gelbe Lösung bei Luftabschluss mit schüttelt mit Aether aus. In den Aether gehen Phoroglucin und der Körper $C_{14}H_{12}O_5$:nen nur Letzterer durch Bleiacetat fällbar ist. (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 559). . Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine gras- Zusatz von Soda roth werdende Färbung. Reducirt Silber- und alkalische ıg.

orinsäure $C_{16}H_{14}O_9$(?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung rin in kaltem Vitriolöl oder beim Kochen von Maklurin mit verd. Salzsäure *J.* 1851, 420; vgl. *J.* 1850, 530; 1864, 556). — Dunkelrothe Masse. Leicht .lkohol, schwieriger in Wasser, sehr wenig in Aether. Leicht löslich in Alkalien rother Farbe. Geht beim Kochen mit Barytwasser zum Theil wieder in Mak- Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und eine Nitrosäure. — Die Lösung alkalihaltigem Wasser giebt mit Bleizucker einen rothen Niederschlag $C_{16}H_{14}O_9.2PbO$ Kupferacetat einen braunrothen Niederschlag $2C_{16}H_{14}O_9.3CuO$ (?).

.kt $C_{26}H_{14}O_{15}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Maklurin mit Vitriolöl auf ınd zuletzt auf 190° (HLASIWETZ, *A.* 143, 308). — Braun; löslich in NH_3 und :h Säuren fällbar. Giebt beim Schmelzen mit Kali weder Phloroglucin noch .usäure.

äure $C_{15}H_{12}O_7$ (?). *Darstellung.* Siehe Maklurin (LÖWE, *Fr.* 14, 127). — Braunzende, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser; die Lösung giebt Nieder- Eiweifs, Leim, Alkaloïden. Eisenchlorid erzeugt einen braunschwarzen Nieder- :d von frischer Thierhaut aufgenommen. — $2C_{15}H_{12}O_7.5PbO$. *Darstellung.* Durch iner alkoholischen Lösung der Gerbsäure in heifse, alkoholische Bleizuckerlösung.

(Morinsäure) $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_8O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Der bei der Ver- :s wässrigen Gelbholzauszuges erhaltene Morinniederschlag (s. Maklurin) wird mit äure behandelt und dann wiederholt aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. — lange Nadeln (aus Alkohol). 1 Thl. löst sich in 4000 Thln. Wasser bei 20°) Thln. Wasser bei 100° (WAGNER, *J.* 1850, 529). Leicht löslich in Alkohol, :ht in Aether, unlöslich in CS_2. Die alkoholische Lösung wird durch Eisen- olivengrün gefärbt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 353). Sehr leicht lös- alien mit tief gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silberlösung e und FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Liefert bei der trocknen De- esorcin und wenig Paramorin. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in n über. $C_{12}H_8O_5 + H_2O + H_2 = 2C_6H_6O_3$ (HLASIWETZ, PFAUNDLER *J.* 1864, ı beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Phloroglucin, neben etwas Oxalsäure. 100° $1H_2O$ und entspricht dann der Formel $C_{12}H_8O_5$ (H., P.). Nach LÖWE)), welcher dem Morin die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ giebt, entspricht die aus Alkohol e Substanz der Formel $C_{15}H_{10}O_7 + H_2O$ und die aus Wasser krystallisirte der $H_{10}O_7 + 2H_2O$.

: HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557. — $K.C_{12}H_9O_6$ krystallisirt aus der ıng von Morin in conc. wässriger Potaschelösung in gelben Nadeln. — $Ca(C_{12}H_9O_6)_2$. :rschlag. — $Zn(C_{12}H_9O_6)_2$. Citronengelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in ohol. — $PbO.C_{15}H_{10}O_7.H_2O$ (?). Eigelber Niederschlag, erhalten durch Eingiefsen scher Bleizuckerlösung in alkoholische Morinlösung; — giefst man, umgekehrt, das erschüssige, heifse, alkoholische Bleizuckerlösung, so entsteht ein orangerother Nieder- $.C_{15}H_{10}O_7$ (LÖWE).

ommorin $C_{12}H_7Br_3O_6$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Morin mit .SIWETZ, PFAUNDLER; *J.* 1864, 557). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). :in. *Bildung.* Beim Verdampfen einer alkoholischen, mit HCl angesäuerten atriumamalgam behandelten Morinlösung, ehe völlige Reduktion zu Phloro-

glucin eintritt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557). — Purpurrothe Prismen. Geht beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol, rascher beim Behandeln mit Alkalien, in Morin über.

Paramorin $C_{12}H_8O_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Destilliren von 1 Thl. Morin mit 4—5 Thln. Sand (BENEDIKT, *B.* 8, 606). Das Destillat wird aus Wasser umkrystallisirt, wobei zuerst Paramorin auskrystallisirt, während Resorcin in Lösung bleibt. — Gelbliche, wollige Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether und in siedendem Wasser. Die Lösung in Alkalien ist sattgelb gefärbt. Verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Wird von Eisenchlorid nur wenig gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Löst sich, ohne Färbung, in Vitriolöl. — Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung nur einen geringen, farblosen, krystallinischen Niederschlag.

b. Ungarisches Gelbholz (Fisetholz, Perückenbaum, Rhus cotinus *L.*). Wird in der Färberei verwendet. Hält:

Fisetin $C_{15}H_{10}O_6$ (KOCH, *B.* 5, 285), das früher für Quercetin gehalten wurde (BOLLEY, *J.* 1864, 564). Giebt beim Schmelzen mit Kali Quercetinsäure ... Liefert ein Pentacetylderivat $C_{15}H_5(C_2H_3O)_5O_6$.

14. Die **Granatwurzelrinde** (von Punica Granatum *L.*), bekannt als wurmtreibendes Mittel, hält viel einer Glukosidgerbsäure S. 1813.

15. Die **Hopfenzapfen** (von Humulus lupulus *L.*) enthalten ein Phlobaphen $C_{50}H_{46}O_{25}$ und eine Glukosidgerbsäure $C_{25}H_{24}O_{13}$ S. 1813. — Gerbsäuregehalt: 4.25%, (WAGNER).

16. Die Gerbsäure der **Kaffeebohnen** ist ein Glukosid S. 1813.

17. Der Gerbstoff $C_{13}H_{12}O_6$ der **Rosskastanie** (Aesculus hippocastanum) findet sich in fast allen Theilen dieses Baumes (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 76), ferner in der Wurzelrinde des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *Z.* 1866, 369) und in den Nadeln der Tanne (Abies pectinata) (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 728). Auch den Gerbstoff aus den Blättern von Epacris und in Ledum palustre hält ROCHLEDER (*Z.* 1866, 382) für identisch mit Kastaniengerbstoff. — Der Kastaniengerbstoff ist amorph, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Fällt Leimlösung. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure. $K_2Cr_2O_7$ erzeugt in der wässrigen Lösung einen braunen Niederschlag, das Chromoxydsalz einer roth-braunen, pulverigen Säure $C_{26}H_{22}O_{13}$. Bei kurzem Kochen mit Kalilauge entsteht eine rehfarbene Säure $C_{26}H_{24}O_{13}$, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

Anhydride. 1. $C_{52}H_{46}O_{23}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Kastaniengerbsäure auf 127° oder durch Fällen einer wässrigen Lösung derselben mit HCl, Zufügen von Aether und Stehenlassen (ROCHLEDER). — Rehfarbenes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Fast unlöslich in kalter Kalilauge. Geht beim Kochen mit Wasser wieder in Kastaniengerbsäure über.

2. **Anhydrid** $C_{26}H_{22}O_{11}$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Kastaniengerbsäure mit Salzsäure. — Zinnoberrothe Flocken, löslich in Alkohol und löslich mit violetter Farbe in Sodalösung. — Zuweilen wird bei Darstellung dieses Anhydrides ein isomeres Anhydrid erhalten, das cochenillerooth ... sich nicht in Alkohol und nicht in Soda löst.

Capsuläscinsäure $C_{13}H_{12}O_8$. *Vorkommen.* In den Fruchtschalen der Rosskastanie (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 83). — *Darstellung.* Man kocht die Fruchtschalen mit Alkohol aus, destillirt die filtrirte Lösung ab und fällt den Rückstand, nach dem Lösen in Wasser, mit Bleizucker. Der mit warmer, verdünnter Essigsäure gewaschene Niederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Farblose Krystalle. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit Eisenchlorid dunkel grünlichblaue Färbung.

Phylläscitannin $C_{26}H_{24}O_{13} + H_2O$. *Vorkommen.* In den kleinen Blättern der Rosskastanie, so lange dieselben noch in den Blattknospen eingeschlossen sind (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 84). — Amorph.

18. Katechu. Wird durch Auskochen des zerkleinerten, älteren Holzes von Acacia Catechu *Willd.*, Eindampfen des wässrigen Extraktes und Trocknen desselben auf grünen Blättern bereitet (besonders in Pegu, Hinterindien). — Dient als Gerbmaterial und, in viel gröfserem Mafsstabe, in der Färberei. Hält Katechin von verschiedener Zusammensetzung und Katechugerbsäure.

Katechin $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$ oder $C_{18}H_{18}O_8$ (s. S. 1888). *Vorkommen.* Im Katechu. Im Mahagoniholz (CAZENEUVE, *B.* 8, 828). — *Darstellung.* Man lässt 1 Thl. Katechu mit 8—10 Thln. kaltem Wasser einige Tage stehen, filtrirt das ungelöste Katechin ab, presst es, trocknet bei mäfsiger Wärme und digerirt es mit Essigäther. Nach 12stündigem Stehen wird der Essigäther abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Zur Reinigung löst man das Katechin in Aether und krystallisirt es noch wiederholt aus W...

oder man fällt seine wässrige Lösung mit, durch Essigsäure angesäuertem, Bleizucker und den Niederschlag in Essigsäure, wobei Beimengungen zurückbleiben (Löwe, *Fr.* 13, 113; [Lieb]ermann, Tauchert, *B.* 13, 694). — Analysen und Verhalten des Katechins: Neu[bau]er, *A.* 96, 337; Kraut, Delden, *A.* 128, 285; Etti, *A.* 186, 327; Schützenberger, [Ra]ck, *Bl.* 4, 5. — Kleine Nädelchen, die, aus heifsem Wasser krystallisirt, $5H_2O$ ent[hal]ten (L., T.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Essig[äth]er. Löslich in 5—6 Thln. kaltem und in 2—3 Thln. heifsem Alkohol; in 120 Thln. [kal]tem und in 7—8 Thln. heifsem Aether (Wackenroder, *A.* 37, 311). Schmelzp.: 217° [(L]., R.). Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt (Wackenroder, [A.] 31, 78). Die Lösung in festen Alkalien färbt sich an der Luft dunkel unter Bildung [ver]schiedener Produkte (Svanberg, *A.* 24, 218). Reducirt, in der Hitze, die Lösungen [der] edlen Metalle. Löst sich unzersetzt in verdünnter Schwefelsäure; beim Kochen da[mit] wird Katechuretin gebildet. Liefert mit HCl und $KClO_3$ eine Verbindung $C_{18}H_{18}Cl_4O_{12}$ (?), die in Alkohol löslich ist und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt [wir]d. Sie gleicht ganz dem Produkte aus Jutefaser und Chlor (Cross, Bevan, *Soc.* 41, [90]). Brom erzeugt aus Katechin Bromkatechuretin. Beim Erhitzen mit Wasser [un]d Jodphosphor auf 100° entsteht ein Reduktionsprodukt $C_{21}H_{20}O_8$ (?). Mit Essig[sä]ure und Baryumsuperoxyd wird ein Körper $C_{21}H_{20}O_{10}$ gebildet, während Chrom[sä]ure die Verbindung $C_{21}H_{14}O_{10}$ liefert. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Phloro[glu]cin $C_6H_6O_3$ und Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (Hlasiwetz, *A.* 134, 118). Bei der trocknen [De]stillation wird Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ erhalten. — Katechin erzeugt in Leim[lös]ung und mit Alkaloïden keine Niederschläge. — $2C_{21}H_{20}O_9.3PbO$ (?). Krystallinischer [Nie]derschlag, erhalten durch Fällen der wässrigen Katechinlösung mit Bleizucker und etwas [Ess]igsäure (Löwe). — Leicht löslich in Essigsäure.

Diacetylkatechin $C_{25}H_{24}O_{11} = C_{21}H_{18}(C_2H_3O)_2O_9$. *Darstellung.* Durch ¼stündiges [...]des Sieden von 30 Thln. entwässertem Katechin mit 40 Thln. Natriumacetat und 60 Thln. [Ess]igsäureanhydrid (Liebermann, Tauchert, *B.* 13, 695). — Gelbliche Nadeln oder Säulen. [Sch]melzp.: 129—130°. Leicht löslich in allen nicht wässrigen Lösungsmitteln, unlöslich [in] Ligroïn. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Unlöslich in kalten Alkalien. Un[zer]setzt löslich in farbloser, conc. Salpetersäure.

Dibenzoylkatechin $C_{35}H_{28}O_{11} = C_{21}H_{18}(C_7H_5O)_2O_9$. *Bildung.* Entsteht, neben [Di]benzoylkatechuretin, beim Erhitzen von Katechin mit Benzoylchlorid auf 190°. Behandelt man das Produkt, nach dem Waschen mit siedendem Wasser, mit Alkohol, so geht nur das Dibenzoylkatechin in Lösung (Schützenberger, Rack, *Bl.* 4, 6). — Braune Flocken.

Diacetyldichlorkatechin $C_{25}H_{22}Cl_2O_{11} = C_{21}H_{16}Cl_2(C_2H_3O)_2O_9$. *Darstellung.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine kalte eisessigsaure Lösung von Diacetylkatechin (Liebermann, Tauchert). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Essigäther.

Diacetylbromkatechin $C_{25}H_{23}BrO_{11} = C_{21}H_{17}Br(C_2H_3O)_2O_9$. *Darstellung.* Man löst 8 Thle. Diacetylkatechin in Eisessig und giebt 1 Thl. Brom hinzu (Liebermann, Tauchert). — Asbestähnliche Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 120°. Färbt sich beim Kochen mit verdünntem Alkali blutroth.

Katechinanhydride (Etti, *A.* 186, 332). **Erstes Anhydrid** (Katechugerbsäure) $C_{21}H_{18}O_8$ (?). *Vorkommen.* Im Katechu. Beim Ausziehen des Katechu mit Wasser geht die Katechugerbsäure in Lösung. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Katechin mit Wasser, im Rohr, auf 110° (Löwe, *Fr.* 12, 285); bei längerem Stehen einer wässrigen Katechinlösung oder rasch beim Kochen von Katechin mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, Erden, $Pb(OH)_2$ (Etti). — *Darstellung.* Das wässrige Filtrat von der Darstellung des Katechins wird mit Essigäther ausgeschüttelt, der Essigäther verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung durch festes Kochsalz gefällt (Löwe, *Fr.* 13, 119). — Man kocht 1 Stunde lang 2 Thle. Katechin mit ½ Thle. wasserfreier Soda und 100 Thln. Wasser, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt sie dann mit HCl (Etti). — Dunkelröthlichbraunes Pulver. Leicht löslich in Essigäther, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Die noch feuchte Katechugerbsäure ist in Wasser ziemlich löslich, die wässrige Lösung wird durch Leim und Eiweifslösung vollständig gefällt und ebenso durch verdünnte Schwefelsäure. — Das Calcium- und Baryumsalz sind unlöslich. — $3PbO.2C_{21}H_{18}O_8$. Gelblichweifser Niederschlag, der an der Luft rasch in ein kastanienbraunes Pulver übergeht (Löwe, *Fr.* 13, 121).

Zweites Anhydrid $C_{42}H_{34}O_{15}$ (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Katechugerbsäure auf 162° (Etti). — Verhält sich gegen Lösungsmittel, Leim u. s. w. ganz wie Katechugerbsäure. Verändert sich nicht bei 190°.

Drittes Anhydrid $C_{21}H_{16}O_7$ (?). *Darstellung.* Durch mehrstündiges Kochen von Katechin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 24 Thln. H_2O) (Neubauer, *A.* 96, 356; Etti). — Zimmtfarbig. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Kalilauge.

Katechin, 5 Thln. KOH und 50 Thln. H_2O (Etti). — Schwarzbrau
in Alkohol und Alkalien. Die wässrige Lösung wird durch Leimlös
fällt. Geht bei 165—170° über in $C_{42}H_{30}O_{15}$ (?).

Oxydationsprodukte. 1. $C_{21}H_{20}O_{10}$. *Darstellung.* Durch Ei
superoxyd in eine Lösung von Katechin in Essigsäureanhydrid (Schützenbe
— Farbloses Pulver. Schmilzt unter 100°. Löslich in Eisessig, unlö

2. $C_{21}H_{14}O_{10}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Katechin mit
(Schützenberger, Rack). — Hellbraunes Pulver, unlöslich in Wass
und Salzsäure.

Reduktionsprodukt $C_{21}H_{20}O_6$ (?). *Darstellung.* Durch Erhitz
Wasser und PJ_3 (Schützenberger, Rack). — Elastische Masse von
Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure.

Nach Etti (*M.* 2, 547) kommt im Würfel-Gambirkatechu und im
Katechin vor. Dasselbe entspricht, bei 100° getrocknet, der Forme
sitzt die S. 1887 für das Katechin angegebenen Eigenschaften. Oberl
Anhydride über. Es schmilzt bei 140° und wandelt sich bei 150—160° in
$C_{36}H_{34}O_{15}$ um, die auch im Katechu vorkommt. Diese Gerbsäure ist
Wasser, löslich in verdünntem Weingeist. Diese Lösung wird durch
Bei 170—180° geht die Katechugerbsäure in das **Anhydrid** $C_{36}H_{32}O$
200° erfolgt abermalige Schmelzung und Bildung des **Anhydrides**
erhält man auch durch längeres Kochen von Katechin mit verdünnter
Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8), im Rohr, auf 140° entstehe
und Phloroglucin. $C_{18}H_{18}O_8 = C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_3(OH)_3$. Gegen
sich Katechin wie Brenzkatechin und gegen Fichtenholz wie Phlorogl
mit verd. Salzsäure auf 180° liefert Katechin hauptsächlich unlösliche
wenig Brenzkatechin. Beim Schmelzen mit Kali entstehen zunäch
Brenzkatechin und dann Protokatechusäure. Bei der trocknen D
Brenzkatechin, neben Spuren von Phloroglucin, erhalten. Die Destill
giebt bloſs kleine Mengen Benzol.

Katechinazobenzol $C_{30}H_{26}N_4O_8 = C_{18}H_{16}O_8(N_2.C_6H_5)_2$. *Bildu*
einer Lösung von (2 Mol.) Diazobenzolchlorid in eine conc. Lösung
Thle.) Katechin in sehr verdünntem Weingeist (Etti, *M.* 2, 552).
12 Stunden den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser,
Luft und dann bei 70° und krystallsirt ihn aus starkem Alkohol um.
Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in

Katechine anderer Abstammung. Gautier (*Bl.* 30, 568)
holz ein Katechin $C_{42}H_{34}O_{16}$ dar, das bei 164—165° schmolz. — **Kat**
Katechu schmolz bei 140° und entsprach der Formel $C_{42}H_{36}O_{16} = C_2$

1 Thl. Malabarkino ein, kocht auf, filtrirt und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet Aether und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Wasser um (ETTI, *B.* 11, 1879). — **rblose** Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht Alkohol, weniger in Aether. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Fällt nicht Leimlösung. Geht bei 120—130° in Kinoroth über. Beim Erhitzen mit mäßig starker säure auf 120—130° entstehen Methylchlorid, Gallussäure und Brenzkatechin. $C_{14}H_{12}O_6$ $H_2O + HCl = CH_3Cl + C_7H_6O_5 + C_6H_6O_2$.

Kinoroth $C_{28}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* Findet sich in Malabarkino und bleibt beim tragen desselben in kochende, verdünnte Salzsäure ungelöst (ETTI, *B.* 11, 1879). — *dung.* Beim Erhitzen von Kinoïn auf 120—130°. $2C_{14}H_{12}O_6 = C_{28}H_{22}O_{11} + H_2O$ — Rothes Harz. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt. Löslich in Alkalien. Fällt Leimlösung. Schmilzt bei 170° und geht dabei in das Anhydrid $C_{28}H_{20}O_{10}$ über, welches auch durch Kochen Kinoroth mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht. Dieses Anhydrid ist ebenroth, amorph und fällt Leimlösung. Kinoroth liefert bei der trocknen Destillation Phenol, Brenzkatechin und Methyläther.

Knoppern sind Gallen, enstanden durch den Stich einer Gallwespe (Cynips calicis) in die junge Frucht von Quercus pedunculata *Ehr.* (Oesterreich). Anwendung zum Gerben. — Die Knoppern enthalten Gallusgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (LÖWE, *Fr.* 4, 46).

Der Gerbstoff in den Blättern von **Ledum palustre** (Leditannsäure) (WILLIGK, 1852, 686; ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1852, 687) ist nach ROCHLEDER (*Z.* 1866, identisch mit dem Gerbstoff der Rosskastanie.

Myrobolanen sind die Früchte von Terminalia Chebula *Willd.* (Myrobolanus Chebula *Gärt.*). Ihre Schale ist sehr gerbstoffreich. Sie dienen zum Gerben und in der Färberei. — Sie enthalten dieselbe Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ wie die Dividivischoten (LÖWE, *Fr.* 14, 44).

Gerbstoff der **Persea lingue** $C_{17}H_{17}O_9$ (ARATA, *G.* 11, 245). Blassrosenrothes Pulver. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin. Mit conc. Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Kochen mit Kalilauge wird Phloroglucin gebildet. Gleicht dem Gerbstoffe aus Quebracho colorato, Katechu u. s. w.

Die Nadeln von **Pinus** sylvestris enthalten Pinitannsäure $C_7H_8O_4$ (S. 529), die sich auch in den grünen Theilen von Thuja occidentalis findet.

Ratanhia. Die Wurzel von Krameria triandria *Ruiz, Pavon* bildet die in der Medicin als adstringirendes Mittel benutzte Peru-Ratanhia. Man bereitet daraus ein wässeriges Extrakt, welches eine Glukosidgerbsäure (S. 1814) und das stickstoffhaltige Ratanhin enthält.

25. Im **Rhabarber** ist eine Glukosidgerbsäure enthalten (S. 1814).

26. Die Blätter von **Rhododendron ferrugineum** halten Rhodotannsäure $C_{14}H_{14}O_8$ (S. 1617).

27. Sumach wird durch Malen der getrockneten Blätter von Rhus coriaria *L.* bereitet. Die beste Sorte ist der sicilianische, dann folgen der spanische, portugisische und griechische Sumach. — Rhus cotinus *L.* liefert den Sumach von Ungarn und Südtyrol, Coriaria myrtifolia *L.* den provençalischen Sumach. — Sumach enthält 13—16,5% Gerbstoff (WAGNER). Er wird sehr viel zum Gerben und in der Färberei verwendet. — Sicilianischer Sumach enthält Galläpfelgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (LÖWE, *Fr.* 12, 128).

28. Die **Theeblätter** enthalten Eichengerbsäure (ROCHLEDER, *A.* 63, 205) und daneben Gallussäure, Oxalsäure, Theïn, Quercetin (HLASIWETZ, MALIN, *Z.* 1867, 271). Der Gerbstoffgehalt des Thees beträgt 5—19% (CLARK, *J.* 1876, 1149), meist etwa 10% (ALLEN, *J.* 1874, 1041). Quantitative Bestimmung der Gerbstoffes im Thee: ALLEN.

29. Die in Apotheken verwendete **Tormentillwurzel** (von Potentilla Tormentilla *Sib.*) enthält Chinovasäure, Tormentillroth, Tormentillgerbsäure und eine Säure, die beim Kochen mit Kali Ellagsäure liefert (REMBOLD, *A.* 145, 5).

Tormentillgerbstoff $C_{26}H_{22}O_{11}$ (bei 120°). Amorph, röthlich. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. Fällt Leimlösung.

Tormentillroth $C_{26}H_{22}O_{11}$. *Bildung.* Findet sich in der Tormentillwurzel und entsteht beim Kochen von Tormentillgerbstoff mit verd. Schwefelsäure. Es wird hierbei kein Zucker abgeschieden. — Rothbraun, amorph. Bildet mit Baryt eine unlösliche Verbindung. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure. Ist wahrscheinlich identisch mit Ratanhiaroth und Kastanienroth.

30. ***Wallonen*** *sind die Fruchtbecher* einiger Eichen. Die griechischen Wallonen

stammen von Quercus graeca *Kotschy*, die kleinasiatischen von Quercus Vallonea *Kotschy*. Sie werden zum Gerben und auch in der Färberei benutzt. Gerbstoffgehalt 19—27% (WAGNER).

31. Gerbstoff der Baumrinde der **Weichselkirsche** (Cerasus acida *Borckh.*) (ROCHLEDER, *Z.* 1870, 177). Aus dem wässrigen Dekokt der Rinde wird zunächst durch Zinkacetat **Fuscophlobaphen** $C_{27}H_{26}O_{12}$ gefällt. Es ist dies ein amorpher, brauner Körper, in Alkohol löslich und daraus durch Aether fällbar. Oxydirt sich leicht zu C..H..O... Zerfällt beim Behandeln mit verdünnten Säuren in ein ziegelrothes Harz C..H..O.. + $^1/_2H_2O$ (bei 105°) und ein Kohlenhydrat. Wird von Natriumamalgam in einen hellrothen Körper $C_{27}H_{26}O_{11} + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°) übergeführt.

Nach der Abscheidung von Fuscophlobaphen, aus dem wässrigen Dekokt der Rinde, wird durch Bleizucker **Rubrophlobaphen** $C_{35}H_{34}O_{17}$ (?) und Gerbstoff gefällt. Aus dem Bleiniederschlag nimmt Essigsäure nur Rubrophlobaphen auf. Dieser Körper ist ziegelroth, löslich in Alkohol und Kalilauge.

Der **Gerbstoff** $C_{21}H_{20}O_{10} + {}^1/_2H_2O$ ist löslich in Wasser und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Mit Leimlösung giebt er nur eine Trübung. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wird ein rother Körper abgeschieden, aber kein Zucker gebildet.

32. Die Rinde einiger **Weiden** (Salix caprea *L.*, S. pentandra *L.*, S. arenaria *L.*) werden zum Gerben benutzt. Sie finden auch in der Medicin Verwendung (namentlich S. fragilis *L.*, S. purpurea *L.* u. a.).

33. Gerbstoff des **Rothweins** (Oenotannin). *Darstellung.* Der mit Soda genau neutralisirte Wein wird mit NH_4Cl gefällt und die hierdurch vom Farbstoff befreite Flüssigkeit mit frisch gefälltem Kupfercarbonat digerirt. Man zerlegt hierauf den Kupferniederschlag durch H_2S (GAUTIER, *Bl.* 27, 496). — Farblose krystallinische Häutchen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid einen bouteillengrünen Niederschlag. Wird von Leimlösung unvollständig gefällt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, aber eine heiße ammonialische Silberlösung. Geht an feuchter Luft rasch in einen unlöslichen, rosenrothen und dann braunrothen Körper über. Der rosenrothe Körper ist vielleicht identisch mit dem Farbstoffe des Rothweins.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

CCXXXI. Natürlich vorkommende Basen, Alkaloïde.

Die weitaus größte Zahl der natürlich vorkommenden Basen ist sauerstoffhaltig, flüchtig und fest. Es sind bisher nur drei leicht flüchtige Alkaloïde beobachtet: C
Nikotin und Sparteïn. Dieselben sind sauerstofffrei und werden durch Destillation
betreffenden Pflanzentheile mit Alkalien oder Erden gewonnen.

Die nicht flüchtigen Alkaloïde sind größtentheils wenig löslich in W
Man gewinnt sie daher am einfachsten durch Extrahiren der Pflanzentheile mit verdi
Säuren und Fällen der Lösung durch Alkalien oder Erden. Zur Reinigung wird
der Niederschlag in Alkohol oder Aether aufgenommen. Für die Darstellung im E
wendet man zweckmäßig, statt des Alkohols, Fuselöl an (USLAR, ERDMANN, *A.* 12
oder Chloroform oder eine Mischung gleicher Volume Chloroform und Aether (
Fr. 21, 152). Das Alkaloïd geht dann in das Chloroform über und wird dieser
durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen. Es bleiben nun Beimengung
rohen Alkaloïds im Chloroform zurück. Aus der salzsauren Lösung kann man da
mehr gereinigte Alkaloïd durch Alkalien wieder abscheiden und aufs neue in CHC
nehmen. Dies Verfahren ist namentlich zum Nachweise von Alkaloïden geeignet.

Außer im freien Zustande lassen sich die Alkaloïde auch im gebundenen Z
durch verschiedene Reagenzien fällen. So bildet das Tannin mit den meisten Alk
unlösliche Verbindungen, aus denen durch Kalk u. s. w. das Alkaloïd wieder
schieden werden kann (HENRY, *A.* 13, 96; 15, 300). Andere Fällungsmittel de
loïde sind:

1. Eine Lösung von Quecksilberjodid in KJ, d. h. von Sublimat in Jod
Mit einer Lösung, die 13,546 g $HgCl_2$ und 49,8 g KJ im Liter enthält, lassen
Alkaloïde titrimetrisch bestimmen (F. MAYER, *J.* 1863, 703; Bemerkungen d
PRESCOTT, *Am.* 2, 294). Um aus dem Niederschlage das Alkaloïd auszuziehen, be

denselben am besten mit einer Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge (MAYER, *A.* 236).

Eine Lösung von Jodwismuth in KJ (DRAGENDORFF, *Z.* 1866, 478). Der Niederschlag wird durch Natron zerlegt und das freie Alkaloïd in Benzol aufgenommen. Das Fällungsmittel bereitet man durch Eingiefsen von Jodkalium (272 g KJ gelöst in wenig Wasser) in eine Wismuthlösung (80 g Magisterium Bismuthi und 200 ccm Salpetersäure spec. Gew. = 1,18). Durch starkes Abkühlen wird aus der Lösung der Salpeter entfernt und die Lösung dann bis zu 1 Liter verdünnt. Man bewahrt sie im Dunkeln auf (KRAUT, *A.* 210, 310). Zur Fällung der Alkaloïde benutzt man eine 2—5 procentige Lösung derselben in Jodwasserstoffsäure. Die gefällten Doppeljodüre scheiden beim Waschen mit Wasser Wismuthoxyjodid ab; mit Alkohol lassen sie sich auswaschen. Sie lösen sich in kochendem Weingeist, namentlich auf Zusatz von etwas HJ. Am häufigsten entstehen die Doppeljodüre der Formel $3NR_4J.2BiJ_3$. Verhalten der Jodwismuthlösung gegen verschiedene Alkaloïde: MAUGINI, *G.* 12, 155.

3. Kaliumplatincyanür (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). Dieses Salz bewirkt nur Fällungen mit den Salzen der Alkaloïde; die freien Alkaloïde werden nicht davon gefällt.

4. Rhodankalium und ein Metallsalz (z. B. $ZnSO_4$) (SKEY, *J.* 1868, 747). Die Niederschläge sind unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und werden durch Alkalien zerlegt.

5. Pikrinsäure (KEMP, *A.* 40, 317). Dieselbe fällt übrigens viele Alkaloïde nicht (vgl. HAGER, *Fr.* 9, 110).

6. Ein Reagenz von allgemeinster Anwendbarkeit ist die Phosphormolybdänsäure (SONNENSCHEIN, *A.* 104, 45). Zur Darstellung derselben fällt man Ammoniummolybdat mit Natriumphosphat, löst den gut gewaschenen Niederschlag in warmer Sodalösung, verdunstet die Lösung zur Trockne und glüht den Rückstand. Färbt sich derselbe hierdurch, so befeuchtet man ihn mit Salpetersäure und wiederholt das Glühen. Die Salzmasse wird dann mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion hinzugefügt und so viel Wasser zugegeben, dass auf 1 Thl. Salzmasse 10 Thle. Lösung kommen. Die Phosphormolybdänsäure ist dadurch ein werthvolles Reagenz auf Alkaloïde, dass die Fällungen in sauren Lösungen vorgenommen werden können und daher sofort ziemlich reine Alkaloïde liefern. Ferner werden durch dieses Reagenz alle Alkaloïde gefällt und ist es dadurch möglich geworden, auch die früher unbekannten leicht löslichen Alkaloïde zu isoliren. Aus den Niederschlägen gewinnt man die freien Alkaloïde durch Behandeln der Niederschläge mit $BaCO_3$.

7. Statt der Phosphormolybdänsäure kann in den meisten Fällen die wohlfeilere Phosphorwolframsäure zum Fällen der Alkaloïde benutzt werden (SCHEIBLER, *Fr.* 12, 315). Man nimmt die Fällung in schwefelsauren Lösungen, mit einer Lösung von Phosphorwolframsäure in Soda, vor und zerlegt die Niederschläge durch Baryt.

8. Endlich verdient noch erwähnt zu werden, dafs Kohle (namentlich Thierkohle) aus wässrigen Lösungen viele Alkaloïde aufnimmt. Durch Alkohol, $CHCl_3$ u. s. w. kann man der Kohle das Alkaloïd entziehen.

Die Alkaloïde verbinden sich direkt mit Säuren. Ihre jodwasserstoffsauren Salze sind ausgezeichnet durch das Vermögen, direkt Jod aufzunehmen und unlösliche Superjodide zu bilden, ganz wie die Jodüre der (künstlich dargestellten) Ammoniumbasen. Alle diese Verbindungen sind gefärbt und polarisiren das Licht wie Turmalin (JÖRGENSEN, *Z.* 1869, 676). WAGNER (*J.* 1861, 867) empfiehlt eine Lösung von (2,7 g) Jod (in 1 l Jodkaliumlösung) zum Titriren der Alkaloïde anzuwenden. Man fällt das Alkaloïd mit überschüssiger Jodlösung aus und titrirt das überschüssige Jod durch Natriumhyposulfitlösung. Handelt es sich blos um den Nachweis von Alkaloïden, so wird der Niederschlag des Superjodids in $Na_2S_2O_3$ gelöst und die filtrirte Lösung abermals mit Jod gefällt. Behandelt man nun den Niederschlag mit SO_2 und verdampft, so hinterbleibt das Alkaloïd als Sulfat (WAGNER, *Z.* 1866, 448).

Charakteristisch für manche Alkaloïde ist, dass sie beim Kochen mit einer wässrigen Ueberchlorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13—1,14) eine rothe Lösung geben, die durch besondere Absorptionsstreifen ausgezeichnet ist (FRAUDE, *B.* 12, 1558).

Die Alkaloïde verhalten sich im allgemeinen wie Alkoholbasen. Viele von ihnen sind als sekundäre oder tertiäre Basen aufzufassen, da in ihnen Wasserstoff durch Alkyle vertreten werden kann. Ist das Alkaloïd eine tertiäre Base, so gelingt es natürlich nur einmal ein Alkyljodid anzulagern. Mit Acetaldehyd, Önanthaldehyd und Benzaldehyd verbinden sich die Pflanzenalkaloïde nicht (SCHIFF, *B.* 11, 834).

1. Alkaloïde in Achillea moschata. *Vorkommen.* In Achillea millefolium (ZANON, *A.* 58, 21); in Ach. moschata (PLANTA, *A.* 155, 153).

1. **Achilleïn** $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$. *Darstellung.* Das vor der Blüthe gesammelte Kraut („Iva“)

ohne Wurzeln, wird mit Wasser destillirt, das erhaltene Extrakt eingedickt und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man verdunstet den Alkohol und fällt aus dem Rückstand durch Zusatz von Wasser Moschatin. Das Filtrat digerirt man mit $Pb(OH)_2$, filtrirt, e das Filtrat durch H_2S und dampft ein (PLANTA). — Braunrothe Masse; sehr leicht l in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt stark l Wird nicht gefällt durch Bleisalze. Zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnter Sch säure in Zucker, NH_3 (?) und

Achilletin $C_{11}H_{17}NO_4$. Dunkelbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr sc löslich in Alkohol. Schmeckt nicht bitter (PLANTA).

2. **Moschatin** $C_{21}H_{27}NO_7$. *Darstellung.* Siehe Achilleïn (PLANTA). — Pulver. I löslich in Wasser, etwas löslich in absolutem Alkohol. Schmeckt bitter.

2. Alkaloïde in Aconitumarten.

1. **Aconitin** $C_{33}H_{43}NO_{12}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Aconitum Nap (GEIGER, HESSE, *A.* 7, 276; PLANTA, *A.* 74, 257). — *Darstellung.* 1 Thl. der seitlichen Aconitwurzel wird mit $2^1/_2$ Thln. Alkohol und 0,05 Thln. Weinsäure ausgekocht, das alkohol Extrakt bei möglichst niederer Temperatur verdunstet und dann durch Stehenlassen an der völlig von Alkohol befreit und hierauf mit Wasser versetzt. Man filtrirt, schüttelt die w Lösung mit Ligroïn aus und fällt sie dann mit K_2CO_3. Den Niederschlag löst man in A schüttelt die ätherische Lösung mit Weinsäure und fällt die weinsaure Lösung mit Soda Niederschlag löst man in Aether und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Oder: man das rohe Aconitin an HBr, zerlegt das auskrystallisirte Salz durch Soda und krystallisirt d Aconitin aus Aether um (DUQUESNEL, *Bl.* 16, 342; WRIGHT, *Soc.* 31, 150). Ausbeute: — Rhombische oder hexagonale Tafeln. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und b in $CHCl_3$; unlöslich in Ligroïn. Die kleinste Menge des Alkaloïds oder seiner S die Zunge gebracht, bewirkt nach einigen Minuten ein Jucken und Prickeln (c ristisch). Aeufserst giftig. Schmelzp.: 183—184° (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 325) drehend (D.). Reagirt schwach basisch; bildet gut krystallisirende Salze. Sehr l setzbar. Alkalien bewirken schon in der Kälte Zersetzung; beim Erwärmen mit alk Kalilösung tritt völlige Spaltung ein in Benzoësäure und Aconin. Dieselbe wird durch verdünnte Mineralsäuren bewirkt, doch tritt gleichzeitig ein Zerfallen und Apoaconitin ein. Mit Essigsäure- oder Benzoësäureanhydrid wird direkt Ace Benzoylapoaconitin gebildet. — $C_{33}H_{43}NO_{12}.HCl$. — $C_{33}H_{43}NO_{12}.HCl.AuCl_3$ (WRIG

Apoaconitin $C_{33}H_{41}NO_{11}$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Acc (5-procentiger) Schwefelsäure oder mit gesättigter Weinsäurelösung (WRIGHT, I 33, 324). Man entfernt aus der Flüssigkeit die ausgeschiedene Benzoësäu Aether und fällt dann mit Soda. Das gleichzeitig gebildete Aconin bleibt Lösung. — Krystalle. Schmelzp.: 185—186°. Löslich in Aether. Ebenso Aconitin. — $C_{33}H_{41}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. — $C_{33}H_{41}NO_{11}.HBr + 2^1/_2H_2O$. In Wasser l das Hydrobromid des Aconitins.

Acetylapoaconitin $C_{35}H_{43}NO_{12} = C_{33}H_{40}(C_2H_3O)NO_{11}$. *Bildung.* Aus und Essigsäureanhydrid bei höchstens 100° (WRIGHT, LUFF). — Kleine Kry Aether). Leicht löslich in Säuren, mit ihnen amorphe Salze bildend. 180—181°.

Benzoylapoaconitin $C_{40}H_{45}NO_{12} = C_{33}H_{40}(C_7H_5O)NO_{11}$. *Bildung.* Au oder Aconin und Benzoësäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Undeutlich kry Erweicht gegen 130°. Bildet amorphe Salze; das Nitrat ist nahezu unlöslich.

Aconin $C_{26}H_{39}NO_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Er Aconitin mit Wasser auf 140°, oder beim Kochen desselben mit Alkalien od Am glattesten erfolgt die Spaltung durch alkoholisches Kali (WRIGHT, LUFF). C $+ H_2O = C_7H_6O_2 + C_{26}H_{39}NO_{11}$. — Zerfliefslicher Firniss. Leicht löslich i Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in absolutem Aether. Schmilzt gegen 130°. Schmec bitter. Bildet nur amorphe Salze. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalisc lösung und FEHLING'sche Lösung. Wird nur in sehr concentrirter Lösung du gefällt. — $3C_{26}H_{39}NO_{11}.2HCl$ (?). — $C_{26}H_{39}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Gelber, flockiger Ni leicht zersetzbar. In Wasser löslicher als das Aconitin-Goldsalz. — $C_{26}H_{39}NO_{11}$ Weifser, flockiger Niederschlag. — $7C_{26}H_{39}NO_{11}.H_2SO_4$ (?).

2. **Pikroaconitin** $C_{31}H_{45}NO_{10}$. *Vorkommen.* Wurde von WRIGHT (*Soc* neben Aconitin, in einer käuflichen Wurzel aufgefunden, die als von Aconitun abstammend angegeben wurde. — Amorpher Firniss. Schmeckt bitter, bewirkt Prickeln auf der Zunge. Nicht giftig. Schmilzt nicht bei 100°. Bildet sehr krystallisirte Salze. — $C_{31}H_{45}NO_{10}.HCl + 1^1/_2H_2O$. — $C_{31}H_{45}NO_{10}.HCl.AuCl_3$. gelber, amorpher Niederschlag, äufserst wenig löslich in Wasser. — Das Platindopp in Wasser sehr leicht löslich.

aconin $C_{24}H_{41}NO_9$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Behandeln aconitin mit alkoholischem Kali u. s. w. (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 332). — Gleicht Aconin. — $C_{24}H_{41}NO_9.HJ.HgJ_2$.

ıdaconitin $C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Aconitum RIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 151). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol und wefelsäure (0,05 % vom Gewichte des Alkohols) ausgezogen, der Auszug verdunstet, NH_3 gefällt und der Niederschlag in Aether gelöst. Das auskrystallisirte Pseudard aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln oder sandige ; scheidet sich bei raschem Verdunsten (besonders der alkoholischen Lösungen) g ab. In Alkohol und Aether leichter löslich als Aconitin. Wenig löslich in nd Kalilauge, etwas leichter in NH_3 und Soda. Verliert bei 80° das Krystallıd schmilzt dann bei 104—105°. Bei 130—140° tritt Zersetzung ein, unter Abvon Wasser. Beim Erhitzen mit alkoholischem Natron, im Rohr, auf 100° ung in Pseudaconin und Protokatechudimethyläthersäure ein. Erhitzt man auf 140°, ı Protokatechudimethyläthersäure und Apopseudaconin gebildet. Mineralsäuren eine Spaltung in Wasser und Apopseudaconitin, während mit Essigsäure Acetylıconitin gebildet wird. — Die Salze des Pseudaconitins sind meist amorph, nur t krystallisirt. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HCl.AuCl_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol); wenig löslich Alkohol. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HJ.HgJ_2$. Amorpher, flockiger Niederschlag. — $C_{36}H_{49}NO_{12}$. ıH$_2$O.

pseudaconitin $C_{36}H_{47}NO_{11} + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatechuthersäure und Pseudaconin, beim Erhitzen von Pseudaconitin mit verdünnten uren. Erhitzt man mit einer gesättigten, wässrigen Weinsäurelösung auf 100°, ıt nur Apopseudaconitin (WRIGHT, LUFF). — Krystallisirt (aus Aether) in denrmen wie Pseudaconitin. Schmilzt (wasserfrei) bei 102—103°. — $C_{36}H_{47}NO_{11}$. .. Kleine Nadeln (aus Alkohol). — Das Nitrat krystallisirt.

ylapopseudaconitin $C_{38}H_{49}NO_{12} + H_2O = C_{36}H_{46}(C_2H_3O)NO_{11} + H_2O$. *Dar-* Durch Erhitzen von 1 Thl. Pseudaconitin mit 12 Thln. Eisessig oder mit Essigsäureauf 100° (WRIGHT, LUFF). — Krystallinisch. In Alkohol und namentlich · weniger löslich als Pseudaconitin. Schmilzt gegen 115°. Bildet ein gut rtes Nitrat; auch das Golddoppelsalz kann aus Alkohol in Krystallen errden.

ıoylapopseudoconitin $C_{43}H_{51}NO_{12} + H_2O = C_{36}H_{46}(C_7H_5O)NO_{11} + H_2O$. *Bil-* ıus Pseudaconitin und Benzoësäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Undeutlich isch. Löst sich in Säuren, mit diesen Verbindungen eingehend. — Das Goldlz krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Rosetten. — Das Nitrat krystallisirt.

.daconin $C_{27}H_{41}NO_9$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatechudimethyläther-m Erhitzen von Pseudaconitin mit verdünnten Mineralsäuren oder besser mit alko-Natron (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 160). — Hellgelber Firniss. Schmilzt im de. Ziemlich leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch und bitter, bewirkt aber kein Prickeln auf der Zunge. Löslich in Aether. Bildet Salze. Kann auf 120—130° erhitzt werden ohne Gewichtsverlust. Reducirt nd alkalische Kupferlösung in der Hitze. — $C_{27}H_{41}NO_9.HJ.HgJ_2$. Weißer, Niederschlag.

pseudaconin $C_{27}H_{39}NO_8$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatechudimethyläther-im Erhitzen von Pseudaconitin mit alkoholischem Natron auf 140° (WRIGHT, Gleicht ganz dem Pseudaconin.

etylapopseudaconin $C_{31}H_{43}NO_{10} = C_{27}H_{37}(C_2H_3O)_2NO_8$. *Bildung.* Aus ıin und Essigsäureanhydrid bei 100° (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 330). — Amorpher Schmilzt unter 100°. Wenig löslich in Wasser. Liefert nur amorphe Salze.

nzoylapopseudaconin $C_{41}H_{47}NO_{10} = C_{27}H_{37}(C_7H_5O)_2NO_8$. *Bildung.* Aus ıin und Benzoësäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Gleicht dem Diacetylderivat, ı Wasser fast unlöslich.

ıconitin $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Aconitum japonicum LUFF, *Soc.* 35, 387). — *Darstellung.* Man erschöpft die Wurzel mit Alkohol Weinsäure (1 Thl. Säure auf 100 Thle. Alkohol) — doch dürfte dieser Säurezusatz sein — verdunstet das alkoholische Extrakt, verdünnt dann mit Wasser und ıit Aether aus. Man fällt nun das Extrakt mit Soda und schüttelt sofort mit Aether ätherische Lösung mit Weinsäure. Das Japaconitin geht in die Weinsäurelösung wird daraus durch Soda und Aether ausgezogen. Beim freiwilligen Verdunsten des ystallisirt das Alkaloïd aus; ein klebriges Alkaloïd bleibt gelöst. Das Japaconitin Aether umkrystallisirt. — Krystalle; löslich in Aether. Schmelzp.: 184—186°. m Erhitzen mit conc. wässriger Weinsäurelösung auf 100° unverändert. Wird

1. **Alstonin** (Chlorogenin) $C_{21}H_{20}N_2O_4+3^1/_2H_2O$. *Darstellu*
Extrakt der Rinde wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda übersättigt
sigkeit mit Ligroïn ausgeschüttelt, welches Porphyrin, Porphyrosin und Al
wässrige Schicht wird dann mit Natron übersättigt und mit Chloroform au
zur Chloroformlösung Wasser und Essigsäure, destillirt das Chloroform ab un
stand durch Natron Alstonin. — Braune, amorphe Masse. Schmilzt unte
Entwässern bei etwa 195°. Löst sich, frisch gefällt, leicht in CHCl
schwer in Aether. Starke Base; die Salze sind meist amorph; mehr
H_2O leicht löslich und werden durch einen Ueberschuss an Säure g

Salze: HESSE, *A. Spl.* 4, 48. — $(C_{21}H_{20}N_2O_4.HCl)_2.HgCl_2$. Gelbe
in Wasser und Alkohol. — $(C_{21}H_{20}N_2O_4HCl)_2.PtCl_4+4H_2O$. Bräunlichgel
205, 365). — $(C_{21}H_{20}N_2O_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag, löslich in rei

2. **Porphyrin** $C_{21}H_{25}N_3O_2$. *Darstellung.* Siehe Alstonin. Die Lö
Ligroïn wird mit Wasser und Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung
Niederschlag löst man in Aether und behandelt die Lösung mit Thierko
und Porphyrosin entfernt werden. Man schüttelt hierauf die ätherische
Essigsäure, fällt die Lösung mit NH_3, trocknet den Niederschlag und lös
beute: 0,03%. — Amorphe, weiſse Masse. Schmelzp.: 97°. Leic
Aether und $CHCl_3$. Zeigt in saurer Lösung blaue Fluorescenz. L
petersäure mit Purpurfarbe und in chromsäurehaltiger Schwefelsäur
Farbe (vrgl. HESSE *A. Spl.* 4, 42). — $(C_{21}H_{25}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4+4H_2$

3. **Alstonidin.** *Darstellung.* Siehe Porphyrin. Der in Ligroïn sch
Antheil des Porphyrins besteht wesentlich aus Alstonidin. Man löst dens
dem Alkohol und fügt verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion
krystallisirt Alstonidinsulfat. — Nadeln. Schmelzp.: 181°. Leicht lösl
Aceton, starkem Alkohol und in heiſsem, verdünntem Alkohol. Di
schmeckt intensiv bitter und fluorescirt blau. Löst sich in Vitriolö
säure farblos auf, in chromsäurehaltiger Schwefelsäure mit blaugrün
krystallisiren zum Theil sehr gut.

Die Rinde von Alstonia spectabilis *R. Brown* (Java, Moluk
Echitamin, daneben Ditamin, Echitenin, Alstonamin und Echiceri
Ditarinde) (HESSE *A.* 203, 170).

4. **Aribin** $C_{23}H_{20}N_4+8H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von
die (in Brasilien) zum Rothfärben der Wolle benutzt wird (RIETE
tingen, 1861). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit schwefelsäurehalti
die Lösung stark eingeengt, mit Soda nahezu neutralisirt und mit Blei
Filtrat wrd durch H_2S entbleit, mit Soda übersättigt und mit Aether au

...sse, *A.* 211, 251). Die Rinde wird in Santiago als Fiebermittel benutzt. Die Alkaloïde ...d darin meist an Gerbsäure gebunden. Aeltere Rinden halten weniger Alkaloïde 3%), als jüngere (bis zu 1,4%) (Hesse). Erkennung der Rinde: Fraude, *B.* 14, 319.

1. **Aspidospermin** $C_{22}H_{30}N_2O_2$ (Fraude *B.* 11, 2190; 12, 1560). *Darstellung.* Die ...de (3 Thle.) wird mit 10 Thln. Wasser und 0,1 Thl. Vitriolöl kalt extrahirt, die Lösung ...Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann mit Soda gefällt. Das in Lösung ...bliebene Aspidospermin gewinnt man durch Fällen der Lösung mit Phosphorwolframsäure und ...legen des Niederschlages mit Baryt. Man zieht das gefällte Aspidospermin mit starkem Al...ol aus, entfärbt die Lösung durch Thierkohle, destillirt den meisten Alkohol ab und giebt ...Rückstande Wasser. Das ausgeschiedene Alkaloïd wird wiederholt aus verdünntem Alkohol krystallisirt (Fr.). — Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug ver...t und der Rückstand, nach dem Uebersättigen mit NH_3, mit Aether oder $CHCl_3$ extrahirt. ... Verdunsten des Aethers (oder $CHCl_3$) bleibt ein Gemisch von Basen, das man in wenig ...ndem Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisiren Aspidospermin und Quebrachin ... die man in Alkohol löst und mit 1—2 Mol. HCl. versetzt. Beim Verdunsten der Lösung ...allisirt zunächst Quebrachinsalz aus. Oder: man löst das rohe Basengemisch in verdünnter ...äure und versetzt die Lösung in der Wärme mit NH_3, so dass sie noch sauer bleibt. Das ...te Aspidospermin wird aus Alkohol umkrystallisirt (Hesse). — Spiefsige Prismen oder ... Nadeln. Schmelzp.: 205—206°. Löslich in 6000 Thln. Wasser von 14°; in 48 Thln. ...hol (von 99%) bei 14°; in 106 Thln. absoluten Aethers bei 14°. Leicht löslich in $CHCl_3$ ... Benzol, weniger in Ligroïn. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -100,2°$ (bei t = 15, p = 2 in ...roc. Alkohol); — 83,6° (in $CHCl_3$, bei t = 15 und p = 2); — 61,6 (in Wasser und ...ol. HCl) (H.) Das Alkaloïd und besonders seine Salze schmecken bitter. Verreibt ... sehr wenig des Alkaloïds mit einigen Tropfen Vitriolöl und bringt einige Körnchen ...O_2 hinzu, so färbt sich die Säure braun und dann kirschroth. Wendet man, statt des ...eisuperoxyds, einen Tropfen Kaliumdichromatlösung an, so entsteht eine braune Zone, ... allmählich in Olivengrün übergeht. Beim Kochen von Aspidospermin mit Ueberchlor...urelösung (spec. Gew. 1,13—1,14) entsteht eine intensiv rothe Färbung, und die Lösung ...igt ein charakteristisches Absorptionsspektrum (Fraude *B.* 12, 1559). Aus salzsaurem ...latinchlorid fällt Aspidospermin einen blauen Niederschlag. — Sehr schwache Base; die ...lkoholische Lösung reagirt neutral. Aus der Lösung der Salze kann ein Theil der Base ...urch Aether oder $CHCl_3$ ausgezogen werden. Die Salze krystallisiren schwer. — $C_{22}H_{30}N_2O_2.4HCl$. Gleicht dem Sulfat (Fr.). — $(C_{22}H_{30}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer ...ederschlag; färbt sich beim Kochen mit Platinchloridlösung tiefviolett (Fr.). Blassgelber, ...morpher Niederschlag, der $4H_2O$ enthält (H.). — $(C_{22}H_{30}N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Durchscheinendes ...Harz, löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (Fr.). — Das Chromat ist ein gelber Nieder...schlag, der an der Luft grün wird (Fr.).

2. **Aspidospermatin** $C_{22}H_{28}N_2O_2$. *Darstellung.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Aspidospermins und Quebrachins (s. o.) wird verdunstet, der Rückstand in Essigsäure gelöst und die Lösung mit $NaHCO_3$ gefällt. Das Filtrat versetzt man allmählich mit NH_3, so lange noch ein flockiger Niederschlag von Aspidsoamin erfolgt, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Natron und schüttelt es mit Aether aur. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Ligroïn ausgekocht. Hierbei bleibt Hypoquebrachin ungelöst. Das aus dem Ligroïn sich ausscheidende krystallisirte Aspidospermatin trennt man mechanisch von den mit ausgeschiedenen, amorphen Massen, wäscht es mit kaltem Alkohol und krystallisirt es aus Ligroïn um (Hesse, *A.* 211, 259). — Warzenförmig gruppirte, zarte Nadeln. Schmelzp.: 162°. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in reinem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%); bei t = 15°, p = 2 ist $[\alpha]_D = -72,3°$. Verhält sich gegen $ClHO_4$ wie Aspidospermin, giebt aber, in Alkohol gelöst, mit wenig $K_2Cr_2O_7$ keine Färbung. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die Salze sind amorph. — Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Es giebt mit $AuCl_3$ und $PtCl_4$ gelbe amorphe Niederschläge. — $(C_{22}H_{28}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$.

3. **Aspidosamin** $C_{22}H_{28}N_2O_2$. *Darstellung.* Das gefällte Aspidosamin (s. oben) wird wiederholt aus essigsaurer Lösung durch NH_3 gefällt und dann mit Ligroïn behandelt (Hesse). — Wird aus saurer Lösung durch NH_3 als ein voluminöser, flockiger Niederschlag erhalten, der allmählich krystallinisch (?) wird. Fast unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr schwer löslich in Ligroïn, äufserst leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph zurück. Schmelzp.: 100°. Löst sich in Vitriolöl mit bläulicher Farbe, die auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ dunkelblau wird. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Färbt sich beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung fuchsinroth. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Wird aus den Salzen durch Aetzalkalien,

NH_3 und Baryt, aber nicht durch $NaHCO_3$ gefällt. — $(C_{21}H_{28}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Blassgelber, amorpher Niederschlag.

4. **Hypoquebrachin** $C_{21}H_{26}N_2O_2$. *Darstellung.* Das rohe Hypoquebrachin (S. 1895) löst man in Essigsäure, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus (HESSE). — Gelber Firniss, der gegen 80° schmilzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich bald violett. Verhält sich gegen $ClHO_4$ wie Aspidospermin. Schmeckt bitter. Starke Base; die Salze sind gelb, amorph, löslich in Wasser. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es giebt mit Na_2PtCl_6 einen gelben, amorphen Niederschlag $(C_{21}H_{26}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$, der sich, frisch gefällt, in kochender Salzsäure mit braunrother Farbe löst; die Löung scheidet nach einiger Zeit einen blauen Niederschlag ab.

5. **Quebrachin** $C_{21}H_{26}N_2O_3$. *Darstellung.* Siehe Aspidospermin (S. 1895). Das salzsaure Quebrachin krystallisirt man wiederholt aus kochendem Wasser um, zerlegt es durch Soda und löst die freie Base in Alkohol (HESSE, *A.* 211, 265). — Zarte Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien; leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, in Aether und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$. Schmilzt unter Zersetzung bei 214 bis 216°. Rechtsdrehend; bei t = 15° und p = 2 ist $[\alpha]_D$ = + 62,5° (für die Lösung in Alkohol von 97%), und = + 18,6° (für $CHCl_3$). Die Lösung in Vitriolöl wird nach einigen Minuten bläulich. Auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ wird dieselbe blau und dann rothbraun. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung gelb gefärbt. Die Lösungen des Quebrachins schmecken intensiv bitter; die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Wird aus den Salzen durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt. — Die Salze krystallisiren leicht. — $C_{21}H_{26}N_2O_3.HCl$. Feine Nadeln oder kleine sechsseitige Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{21}H_{26}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Große Würfel oder kurze Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, schwer in Alkohol. — Oxalat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln; äußerst schwer löslich in kochendem Wasser oder Alkohol. — Tartrat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_4H_6O_6 + 6H_2O$. Atlasglänzende Tafeln und Blättchen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — Citrat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_6H_8O_7$. Warzenförmig gruppirte, kleine Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

6. **Quebrachamin.** *Darstellung.* Findet sich, in sehr kleiner Menge, in der alkoholischen Mutterlauge des vom Quebrachin getrennten Aspidospermins (HESSE). — Langgestreckte, glänzende Blätter. Schmelzp.: 142°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ dunkelviolett. Färbt sich beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung gelb und dann gelblich roth. Schmeckt bitter. Reagirt alkalisch. — Das salzsaure Salz ist amorph.

Paytin $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$. *Vorkommen.* In der weißen Chinarinde von Payta (HESSE *A.* 154, 287; vrgl. *A.* 178, 252), die von einer Aspidosperma-Art herrührt (HESSE, *A.* 211, 280). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Soda und Aether behandelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt die saure Flüssigkeit mit NH_3, bis sie nur schwach sauer reagirt, und fällt mit KJ. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit Soda und Aether behandelt. — Prismen (aus Alkohol). Verliert bei 130° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 156°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, $CHCl_3$. Verhält sich gegen Goldchlorid wie Chinamin. Giebt mit $PtCl_4$ einen dunkelgelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen in Salzsäure mit braunrother Farbe löst; die Lösung wird bald blau und scheidet einen indigoblauen Niederschlag ab. Die Lösung in $ClHO_4$ färbt sich beim Kochen fuchsinroth. Linksdrehend, für die Lösung in Alkohol und bei p = 0,45 (wasserfrei) ist $[\alpha]_D$ = — 49,5° (HESSE *A.* 166, 272). Liefert beim Glühen mit Natronkalk indifferentes Payton, das in Nadeln und Blättchen sublimirt und sich leicht in Alkohol und Aether löst. — $C_{21}H_{24}N_2O.HCl$. Prismen; löslich bei 15° in 16,0 Thln. Wasser; leicht löslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag. — Das HJ-Salz bildet Prismen, die sich erheblich in kaltem Wasser lösen, aber nicht in Jodkaliumlösung.

Paytamin $C_{21}H_{24}N_2O$. *Vorkommen.* Findet sich in kleiner Menge, neben Paytin, in der weißen Rinde von Payta (?) (HESSE *A.* 154, 293; *B.* 10, 2161). Ist ein Umwandlungsprodukt des Paytins (HESSE, *A.* 211, 280). Wird aus neutraler Lösung nicht durch KJ gefällt (Trennung von Paytin). — Amorph; leicht löslich in Aether. Giebt mit Goldchlorid Purpurfärbung, wie Chinamin. Wird durch $PtCl_4$ gefällt. Die Salze sind amorph. Liefert beim Glühen mit Natronkalk kein Payton. Verhält sich gegen $ClHO_4$ wie Paytin.

6. **Atherospermin.** *Vorkommen.* In der Rinde von Atherosperma moschatum

: *J.* 1861, 769). — Pulver. Schmeckt bitter. Schmelzp.: 128°. Fast unlöslich in , schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol; löslich in $CHCl_3$.

›pin.

.tropin (Daturin) $C_{17}H_{23}NO_3$. *Vorkommen.* In allen Theilen von Atropa ınna (GEYGER, HESSE, *A.* 5, 43; 6, 44; MEIN, *A.* 6, 67). In den Samen von Strammonium (GEYGER, *A.* 7, 272; PLANTA, *A.* 74, 246, 252). In Atropa Bellakommt aufserdem in kleiner Menge Hyoscyamin vor; Datura Strammonium hält ›gend Hyoscyamin, neben wenig Atropin (LADENBURG, *A.* 206, 279; E. SCHMIDT, :, 196) fand in der Datura mehr Atropin als Hyoscyamin. — *Bildung.* Bei m Erwärmen von tropasaurem Tropin $C_8H_{15}NO.C_9H_{10}O_3$ mit verdünnter Salzsäure m Wasserbade (LADENBURG, *B.* 12, 942; 13, 104). — *Darstellung.* Der Saft der ›r dem Blühen gesammelten Belladonna wird auf 80—90° erwärmt und je 1 l des Filıit 4 g KOH und 30 g $CHCl_3$ geschüttelt. Man destillirt die Chloroformlösung ab, entzieht ickstande durch verd. Schwefelsäure das Atropin, fällt die saure Lösung mit K_2CO_3 und isirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Oder je 30 g des officinellen Belladonna›s löst man in 100 g Wasser und giebt 2 g KOH und 15 g $CHCl_3$ hinzu (RABOURDIN,), 432). — Die getrockneten Belladonnablätter werden mit einer 1 procentigen Weinsäureausgekocht, die Lösung eingedampft (bis auf 1 Thl. für je 5 Thle. Blätter) und das Extrakt fünffachen Menge starken Alkohols bei 50° behandelt. Man verdunstet den alkoholischen zum Syrup, schüttelt den Rückstand mit Aether aus und zerlegt ihn dann durch Kali. ie Atropin wird in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet, der Rückstand in verd. :lsäure gelöst und dann mit K_2CO_3 zerlegt. — Die trocknen Blätter halten mehr Atropin gleiches Gewicht Wurzeln (LEFORT, *J.* 1872, 761). — Zur Reinigung wird das Atropin sauren Lösung durch K_2CO_3 fraktionnirt gefällt und der Niederschlag wiederholt aus ɜm Alkohol umkrystallisirt (SCHMIDT). Vgl. Hyoscyamin.

›*aktionen des Atropins:* SCHMIDT. — Verdunstet man etwas Atropin mit ıder Salpetersäure, im Wasserbade, zur Trockne und übergiefst den Rückstand ıem Tropfen einer Lösung von KOH in absolutem Alkohol, so tritt eine violette ıg auf, die bald in Roth übergeht (VITALI, *Fr.* 20, 563). Reaktionen des Atropins: *J.* 1880, 985.

›rsetzt man eine conc. alkoholische Atropinlösung mit dem 5—6 fachen Volumen ', so fällt es zunächst ölig aus, krystallisirt aber nach einigen Stunden in charak:hen, glänzenden Nadeln (MEIN; Krystallform: LÜDECKE, *A.* 208, 204). Scheidet s starkem Alkohol amorph ab. Schmelzp.: 114° (LADENBURG); 115—115,5° (SCHMIDT). chwach linksdrehend (SCHMIDT). Löslich in 300 Thln. kalten Wassers; fast in Verhältniss in Alkohol, weniger leicht in Aether (PLANTA); leicht löslich in $CHCl_3$ oluol. Entwickelt beim Erwärmen mit Vitriolöl schwachen Orangeblüthengeruch :LMO, *F.* 2, 404). Erhitzt man das Gemisch bis zur Bräunung und giebt dann ein s Volumen Wasser hinzu, so tritt ein an Schleeblüthen und Spiraea erinnernder Geuf (SCHMIDT). Beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch wird Benzoësäure gebildet IG, *J.* 1861, 535). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2$. : beim Erhitzen mit Barythydrat oder Salzsäure zunächst in Tropin und Tropasäure N, *A.* 138, 230). Die Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ spaltet sich durch eine weitere Reaktion ısser, Atropasäure $C_9H_8O_2$ und Isatropasäure (LOSSEN; KRAUT, *A.* 128, 280; 7; 148, 236). Bleibt Atropin mit rauchender Salzsäure in der Kälte stehen, so s langsam zersetzt; es entstehen aber nur Tropin und Tropasäure (KRAUT, *A.* 148, Erhitzt man Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120—130°, so entstehen Tropin, , Atropa- und Isatropasäure (LOSSEN) und bei 180° Tropidin. Durch mehrErwärmen mit Barytwasser auf 58° werden Tropin, Tropasäure und nur wenig säure gebildet (KRAUT). Eine alkoholische Atropinlösung färbt sich auf Zusatz ran roth. Atropin wird durch Gerbsäure gefällt. Kaliumquecksilberjodid erzeugt käsigen, Pikrinsäure einen krystallinischen Niederschlag. Einsäurige Base; die Salze ıeist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Atropin ist stark giftig (tödtliche 0,05—0,2 g). Ins Auge gebracht bewirkt es eine Erweiterung der Pupille (ein n einer $^1/_2$ proc. Lösung genügt zu einer mehrstündigen Wirkung). In der Medicin ler gröfseren Löslichkeit wegen, meist nur das Sulfat benutzt. — Das salzsaure :rystallisirt nicht (PLANTA). Giebt mit $PtCl_4$ einen pulverigen, sich harzartig zusammenen Niederschlag, der in Salzsäure sehr leicht löslich ist. Bei freiwilligem Verdunsten rerdünnten Lösung scheidet sich das Platinsalz $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ in monoklinen KE, *A.* 208, 210) Krystallen aus, die unter Zersetzung bei 207—208° schmelzen (SCHMIDT). — $NO_3.HCl.AuCl_3$. Gelber öliger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallisirt. Schmelzp.: 37°. Glanzlos; schmilzt in siedendem Wasser (LADENBURG). 100 g wässrige Salzsäure ı *Säure vom spec. Gew. = 1,19* auf 1 l Wasser) lösen bei 58—60° 0,137 g Salz (L.).

Nadeln. Liefert beim Behandeln mit NHO_3 Apoatropin. Eine 1-p
Lösung von Daturin wird durch Platinchlorid nicht gefällt (die Atro
bei krystallinisch gefällt). Das Daturingolddoppelsalz schmilzt bei 1

Aethylatropin $C_{19}H_{27}NO_3 = C_{17}H_{22}(C_2H_5)NO_3$. *Bildung.* Da
Salz entsteht beim Erhitzen von Atropin mit C_2H_5J und Alkohol a
138, 239). — Die freie Base, aus dem HJ-Salze durch Ag_2O abge
Wasser leicht löslicher Syrup. Beim Erhitzen mit Aethyljodid lief
— $(C_{19}H_{27}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus kochendem Was
sehr schwer löslich. — $C_{19}H_{27}NO_3.HJ$. Krystallinisch.

Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2 = C_6H_5.C(CH_2).CO.C_8H_{14}NO$. *Bildun*
von Atropin oder Daturin mit Salpetersäure (PESCI, *G.* 11, 538;
Schmelzp.: 60—62°. Wenig löslich in Wasser, leichter in Ligroïn un
in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Zerfällt beim Erhi
Salzsäure auf 130° in Tropin, Isatropasäure und Atropasäure und mit
in Tropin und Atropasäure. Wird von nascirendem Wasserstoff zu Hydr
— Erweitert nicht die Pupille. — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Amorph. S
Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{17}H_{21}NO_2.H_2SO_4 + 5H_2O$. Perlmutte
pische Blättchen.

Hydroapoatropin $C_{17}H_{23}NO_2 = C_6H_5.CH(CH_3).CO.C_8H_{14}NO$.
handeln von Apoatropin mit nascirendem Wasserstoff (PESCI, *G.* 11,
fällt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 100° in Hydroatropinsäure
mit $HgCl_2$ eine krystallisirte Verbindung.

Tropin $C_8H_{15}NO = C_5H_7(C_2H_4.OH)N(CH_3)$. *Bildung.* Entste
bei der Zerlegung des Atropins (KRAUT, *A.* 128, 281; 133, 87) oder L
BURG, *A.* 206, 292) durch Baryt oder Salzsäure. Wendet man gesätt
Spaltung des Atropins an, so bleibt, nach dem Entfernen des Baryt
saures Tropin in Lösung, das man durch HCl zerlegt. Die saure Lös
ausgeschüttelt, dann verdunstet, die gebundene Salzsäure durch A
Silber durch H_2S entfernt. — Tafeln (aus absolutem Aether). Schm
(SCHMIDT, *A.* 208, 214); 62°; Siedep.: 229° (LADENBURG, *B.* 13, 608).
Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; bleibt beim Verdunsten
ölig zurück. Liefert beim Glühen mit (Barythydrat oder) Natronkalk
BURG, *B.* 12, 944), Wasserstoff, etwas Trimethylamin, Valerylen C_5H
stoffe (LADENBURG, *B.* 14, 230). Geht beim Erhitzen mit rauchend
in Tropidin über. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäur
steht bei 140° Hydrotropinjodid und bei 150° nur Tropidin. Liefe
mit alkalischer Chamäleonlösung Tropigenin; durch zu viel KMnO
und Oxalsäure gebildet (MERLING, *B.* 15, 289). Mit CrO_3 entsteht die S

…in verbindet sich lebhaft mit Methyljodid zu Methyltropinmethyljodid (MERLING, *B.* …1829; LADENBURG, *B.* 14, 2127). — Das Jodid $C_8H_{15}NO.CH_3J$ krystallisirt aus …verdünntem Weingeist in kleinen, glänzenden Würfeln. Es bleibt beim Erhitzen …Methyljodid und Holzgeist auf 100° unverändert. Die aus dem Jodid abgeschiedene … (Tropinmethylat) reagirt stark alkalisch und liefert bei der Destillation Methyltropin … etwas Trimethylamin. — $(C_8H_{15}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Nieder… krystallisirt aus heißem Wasser in orangegelben Prismen.

Das bei der Destillation von Tropinmethylat $C_8H_{15}NO.CH_3(OH)$ entstehende α-Methyl…n $C_8H_{14}(CH_3)NO$ ist ein dickflüssiges, nicht unzersetzt bei 243° siedendes Oel, das …bend riecht. Sehr leicht löslich in Wasser. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure …ylchlorid ab (L., *B.* 14, 2405). — Das Platindoppelsalz ist ölig. — $C_9H_{17}NO.HCl$. … Oel, bald zu Prismen erstarrend (L.).

…-Methyltropin $OH.C_7H_{10}.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Schütteln von Tropilen mit wässrigen Methylaminlösung (LADENBURG, *B.* 14, 2404). — Flüssig. Siedet unter …weiser Zersetzung (?) bei 198—205°. Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure, in höherer …eratur, ziemlich glatt in Tropilen und Dimethylamin. — Das Platindoppelsalz ist unlöslich und schwer krystallisirbar. — $C_9H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der zu Prismen erstarrt.

γ-Methyltropin. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von …thyltropin (MERLING, *B.* 15, 288). — Sehr schwer löslich in Wasser. — $(C_9H_{17}NO.…)_2.PtCl_4$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dimethyltropin $C_{10}H_{21}NO_2 = C_6H_8(CH_3)O.N(CH_3)_3.OH$. α-Methyltropin $C_6H_8(CH_3)O.…H_3)_2$ verbindet sich explosionsartig mit Methyljodid (MERLING; LADENBURG). — Das …dete Jodid $C_9H_{17}NO.CH_3J$ bildet, an feuchter Luft zerfließliche, Nadeln. Es löst … schwer in kaltem, leicht in heißem, absolutem Alkohol; unlöslich in Aether. Es …ert bei der Destillation Tropiliden C_7H_8. Die aus diesem Jodid durch Ag_2O abge…iedene, freie Base reagirt stark alkalisch und liefert bei der Destillation Trimethyl…in, Tropiliden C_7H_8 (Siedep.: 120°), wenig Tropilen $C_7H_{10}O$ (Siedep.: 180—185°) (L.) …d wenig γ-Methyltropin (M.). — $(C_9H_{17}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus ver…ntem Weingeist). Bräunt sich unter Zersetzung bei 100—110°.

Tropilen $C_7H_{10}O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Dimethyltropinjodid; ent…ht in größerer Menge bei der Destillation von Tropidinmethyljodid mit Kali (LADEN…RG, *B.* 14, 2130). $C_8H_{13}N.CH_3J + KOH = C_7H_{10}O + NH(CH_3)_2 + KJ$. — Flüssig. Riecht …ch Aceton und Bittermandelöl. Siedep.: 180—181°. Spec. Gew. = 1,01 bei 0°. Un…lich in Wasser. Reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung und FEHLING'sche Lösung …hon in der Kälte. Verbindet sich langsam mit Methylamin zu β-Methyltropin. Liefert …it Natriumamalgam ein über 300° siedendes Oel. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor …tsteht ein Harz (L., *B.* 14, 2406). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) wirkt nur in der Wärme ein und erzeugt dann Oxalsäure und Normal-(?)-Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ (LADEN…BURG, *B.* 15, 1028).

Aethyltropin $C_{10}H_{19}NO = C_8H_{14}(C_2H_5)NO$. *Bildung.* Das HJ-Salz bildet sich beim Erhitzen von Tropin (KRAUT) oder Aethylatropin (LOSSEN) mit $C_2H_5.J$. — Die freie Base, aus dem Jodür durch Ag_2O abgeschieden, ist eine stark alkalische, braune, amorphe Masse, die an der Luft CO_2 anzieht. Sie löst sich in absolutem Weingeist, aber nicht in Aether. Beim Erhitzen mit C_2H_5J giebt sie wieder dasselbe Aethyltropinjodid. (Das Tropin ist demnach eine tertiäre Base.) — $(C_{10}H_{20}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver, aus der wässrigen Lösung durch Alkohol fällbar (K.). — $C_{10}H_{20}NO.J$. Krystalle.

Metatropin $C_8H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Schütteln von Hydrotropinjodid mit Silberoxyd und Wasser (LADENBURG, *B.* 14, 228). — Flüssig; erstarrt nicht bei —30°. Siedep.: 238°.

Tropidin $C_8H_{13}N = C_5H_6(C_2H_4)N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Atropin oder Tropin mit rauchender Salzsäure und etwas Essigsäure auf 180° (LADENBURG, *B.* 12, 944) oder von Tropin mit conc. Schwefelsäure (LADENBURG, *B.* 13, 252; 14, 2130). $C_8H_{15}NO = C_8H_{13}N + H_2O$. Das Produkt wird mit Kali destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. Riecht betäubend nach Coniin. Spec. Gew. = 0,9665 bei 0°. Siedep.: 162 bis 163°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem (L., *B.* 14, 2405). Reagirt stark alkalisch. Das bromwasserstoffsaure Salz liefert beim Erhitzen mit Brom auf 170—180° Aethylenbromid und Methyldibrompyridin (LADENBURG, *B.* 15, 1029). $C_8H_{13}N + 8Br = C_2H_4.Br_2 + C_6H_5Br_2N + 4HBr$. Mit überschüssigem Brom entsteht hierbei Dibrompyridin. — $(C_8H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallisirt monoklin und rhombisch. — $C_8H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Krystalle. — Pikrat $C_8H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in gelben, glänzenden Nadeln.

Methyltropidin. Tropidin verbindet sich leicht mit CH_3J zu einer krystallisirten Verbindung (LADENBURG, *B.* 14, 2130). Bei der Destillation dieser Verbindung mit Kali *werden Dimethylamin, Tropilen* $C_7H_{10}O$ (s. oben) u. a. Basen gebildet.

Aethyltropidin. Das Jodür $C_8H_{13}N.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Tro[pidin] mit Aethyljodid auf 100° (LADENBURG, *B.* 12, 946). — $C_8H_{13}N.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Gelber Ni[eder]schlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben Prismen. — $C_8H_{13}N.HJ.J_2$. Braune Pri[smen]. Schmelzp.: 92—93° (LADENBURG, *B.* 14, 232)

Hydrotropinjodid $C_8H_{17}NJ_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von je 4 g Tropin, 14 g rauchender Jodwasserstoffsäure und 1 g Phosphor auf 140° (LADENBURG, *B.* 14, 227). Glänzende Prismen (aus heifsem Wasser). Tauscht mit AgCl nur ein Atom Jod g[egen] Chlor aus, beim Kochen mit $AgNO_3$ werden aber beide Jodatome eliminirt. B[eim] Schütteln mit Kali entsteht ein nicht unzersetzt siedendes Oel; beim Behandeln mit A[g] Metatropin. — $(C_8H_{17}NJ.Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, rothe Krystalle (aus heifsem, salzsäurehalti[gem] Wasser); schwer löslich in Wasser.

Base $C_8H_{17}NO$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Hydrotropinjodid mit überschüs[]sigem Silbernitrat, in der Wärme (LADENBURG). — $(C_8H_{17}NCl_2)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Was[ser], unlöslich in Aetheralkohol. — Pikrat $C_8H_{17}NO.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen.

Tropigenin $C_7H_{13}NO = C_7H_{12}O.NH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tr[opin] durch (nicht zu viel) $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (MERLING, *B.* 15, 289). — Die f[reie] Base lässt sich nicht durch Behandeln der Salze mit Natron gewinnen, sondern nur d[urch] Zerlegen des salzsauren Salzes mit Ag_2O. Sie sublimirt in Nadeln, die bei 161° schmel[zen]. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Zieht begierig CO_2 an. Li[efert] beim Kochen mit Methyljodid und Alkohol Methyltropinjodid. — Das salzsaure Salz [liefert] mit Silbernitrit ein in Nadeln krystallisirendes Nitrosoderivat, das sich leicht [in] Wasser und Alkohol löst und aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt wi[rd]. $(C_7H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlösl[ich in] Alkohol. — $C_7H_{13}NO.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen oder Körner. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_7H_{13}NO.HJ$. Krystalle. — $(C_7H_{13}NO)_2.CO_2$. Krystall[inischer] Niederschlag, erhalten durch Einleiten von CO_2 in eine ätheralkoholische Lösung der B[ase].

Säure $C_8H_{13}NO_4 = C_6H_{11}N(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tro[pin mit] Chromsäure (MERLING, *B.* 15, 292). — Verliert bei 220—240° 1 Mol. CO_2. Lief[ert beim] Glühen mit Kalk ölige Basen (darunter Methylpiperidin). Verbindet sich mit [Säuren] und Basen. Die Verbindungen mit Basen sind in Wasser sehr leicht löslich u[nd] amorph. — Das Silbersalz scheidet sehr leicht einen Silberspiegel ab.

Tropeïne. Als Tropeïne bezeichnet LADENBURG die dem Atropin analog[en Ver]bindungen, welche durch Erhitzen eines Gemenges von Tropin und Säuren mit w[ässriger] Salzsäure auf 100° entstehen (*B.* 13, 106 u. 1081).

Benzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tropin[, Ben]zoësäure und verdünnter Salzsäure auf 100° (L., *B.* 13, 1083). — Seideglänzende [Blättchen]. Schmelzp: 58°. Verliert über Schwefelsäure $1^2/_3H_2O$. Krystallisirt aus der ent[wässerten] ätherischen Lösung in bei 41—42° schmelzenden Krystallen, die beim Erhi[tzen] unzersetzt verflüchtigen und ein Sublimat von wasserfreiem Benzoyltropeïn liefer[n]. Base; die Salze sind, bis auf das Nitrat, meist leicht löslich. — $(C_{15}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 +$ $2H_2O$. Orangefarbene Blätter, schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{19}NO_2.HNO_3$. N[adeln], löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{19}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Tafeln; Alkohol, sehr schwer in heifsem Wasser.

Phenylacettropeïn $C_{16}H_{21}NO_2 = C_8H_{14}(C_8H_7O)NO$. *Bildung.* Bei län[gerem Er]wärmen von phenylessigsaurem Tropin mit sehr verd. Salzsäure auf dem W[asserbade] (LADENBURG, *B.* 15, 1026). — Oel. — $(C_{16}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dicke, rothgel[be] (aus Wasser). In Wasser schwer löslich. — $C_{16}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Schwer löslich und daraus in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirend. — $C_{16}H_{21}NO_2.HBr$. Dün[ne] leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{21}NO_2)_2.H_2SO_4$. In Wasser leicht löslich und daraus krystallisirend.

Cinnamyltropeïn $C_{17}H_{21}NO_2$. *Bildung.* Aus zimmtsaurem Tropin und entsteht auch in geringer Menge aus phenylmilchsaurem Tropin und HCl (L.). Blättchen. Schmelzp: 70°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer i[n] Starkes Gift; wirkt aber nicht mydriatisch. — $(C_{17}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Allmählich e[r]... Oel. Glänzende mikroskopische Krystalle (aus heifsem Wasser). — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl.A[uCl_3]$ fort erstarrender öliger Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Nadeln krystallisirend.

Atropyltropeïn $C_{17}H_{21}NO_2$. *Bildung.* Aus Atropasäure, Tropin und — Oel. — $C_{17}H_{21}HO_2.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der sich bald in klei[ne] ... umwandelt.

Salicyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3$. *Bildung.* Aus salicylsaurem Tropin und v[erd.] Salzsäure bei 100° (L., *B.* 13, 106). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp: 57—60°. löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Schwaches Gift. Starke Base. — Da[s] Salz krystallisirt in Blättchen oder Prismen, die in Wasser nicht leicht löslich sind.

[illegible]. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in heißem Wasser. $C_{15}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3$. Blätter (aus heißem Wasser).

m-Oxybenzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3$. *Bildung.* Aus Tropin, m-Oxybenzoësäure und [illegible]nter Salzsäure (L., *B.* 13, 1081). — Feine Blättchen. Schmelzp: 226°. Sehr schwer [illegible] in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. — $C_{15}H_{19}NO_3.HCl$. Nadeln, leicht [illegible] in Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen, unlöslich in [illegible]ohol. — $(C_{15}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Krystallisirt schwer; löslich in Alkohol.

p-Oxybenzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzoësäure, Tropin [illegible] HCl (L.). — Rhombische Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. [illegible]elzp.: 227°. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen, schwer löslich in kaltem [illegible]er. — $C_{15}H_{19}NO_3.HNO_3$. Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — [illegible]t $C_{15}H_{19}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen.

Oxytoluylatropeïn (Homoatropeïn) $C_{16}H_{21}NO_3$. *Bildung.* Aus mandelsaurem [illegible]pin und verdünnter Salzsäure (L., *B.* 13, 107). — Glashelle Prismen (aus Aether) [illegible]ENBURG, *B.* 13, 1340). Schmelzp.: 95,5—98,5°. Nicht leicht löslich in Wasser. Zer[illegible]ich. Weniger giftig als Atropin; bewirkt aber ebenso leicht eine Erweiterung der [illegible]pille wie Atropin, und ist die Wirkung eine rascher vorübergehende. — $C_{16}H_{21}NO_3.HCl$. [illegible]. Schwer lösliche Prismen. — $C_{16}H_{21}NO_3.HBr$. Warzen, aus rhombischen Krystallen be[illegible]d (L., *B.* 13, 1086). — Pikrat $C_{16}H_{21}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe, glänzende Blättchen, [illegible]cht löslich in heißem Wasser.

Atrolaktyltropeïn (Pseudoatropin) $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}(C_9H_9O_2)NO$. *Bildung.* [illegible]rch Erwärmen von atrolaktinsaurem Tropin mit sehr verd. Salzsäure (LADENBURG, *B.* [illegible] 1027). — Krystalle. Schmelzp.: 121°. Wirkt auf das Auge ganz wie Atropin. — [illegible]$H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Tafeln, schwer löslich in Wasser.

Phtalyltropeïn $C_{24}H_{32}N_2O_4$. *Bildung.* Aus Tropin, Phtalsäure und HCl (L., *B.* [illegible] 108). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 70°. Sehr schwer löslich in Wasser, [illegible]cht in Alkohol.

2. **Hyoscyamin** (Duboisin) $C_{17}H_{23}NO_3$. *Vorkommen.* Im Bilsenkrautsamen (von [illegible]yoscyamus niger und H. albus) (HÖHN, REICHARDT, *A.* 157, 98; vrgl. GEIGER, [illegible]SSE, *A.* 7, 270), neben Hyoscin (LADENBURG, *A.* 206, 282). In dem Samen von Datura [illegible]rammonium und in Atropa Belladonna, neben Atropin (LADENBURG; E. SCHMIDT, *A.* [illegible]08, 196). In Duboisia myoporoïdes (GERRARD, *J.* 1878, 894) kommt nur Hyoscyamin [illegible]r (LADENBURG). — *Darstellung.* Man erhält das Hyoscyamin aus den Mutterlaugen von [illegible]r Darstellung des Atropins, wenn man dieselben in verd. salzsaurer Lösung mit $PtCl_4$ fällt. [illegible]abei wird zunächst Atropindoppelsalz niedergeschlagen. — Gleicht ganz dem Atropin und [illegible]ebt auch bei den Zersetzungen durch Baryt oder Salzsäure dieselben Spaltungsprodukte: [illegible]ropin und Tropasäure (LADENBURG, *B.* 13, 254, 607). Bewirkt eine Erweiterung der Pupille, ganz wie Atropin. Hyoscyamin scheidet sich aus wässrigem Alkohol in seide[illegible]glänzenden, kleineren, weniger gut ausgebildeten Nadeln aus, wie Atropin. Schmelzp.: 108,5° (L.). In Wasser und verdünntem Alkohol löslicher als Atropin. Linksdrehend (L.). Ferner unterscheiden sich beide Alkaloïde in ihren Golddoppelsalzen. In der Lösung des salzsauren Salzes bewirkt Pikrinsäure einen gelben, öligen Niederschlag, der sofort zu rechtwinkeligen Plättchen erstarrt. Tannin giebt eine geringe Fällung; mit $PtCl_4$ entsteht gar keine. Die einfachen Salze des Hyoscyamins krystallisiren nicht. — Das Platindoppelsalz krystallisirt triklin (SCHMIDT, LÜDECKE). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung (L.). — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der rasch erstarrt und aus heißem Wasser in goldglänzenden Blättchen krystallisirt. Er schmilzt nicht in kochendem Wasser (Unterschied von Atropingoldsalz). Schmelzp.: 159—160° (L.). In Wasser von 60° weniger löslich als das Atropingoldsalz. 100 g wässriger Salzsäure (10 ccm Säure vom spec. Gew. = 1,19 auf 1 l Wasser) lösen bei 58—60° 0,065 g Salz (L.).

3. **Hyoscin** $C_{17}H_{23}NO_3$. *Vorkommen.* Neben Hyoscyamin im Bilsenkrautsamen (LADENBURG, *A.* 206, 299). — *Darstellung.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Hyoscyamins. Durch Darstellung des Golddoppelsalzes trennt man es von dem noch beigemengten Hyoscyamin. — Zäher Syrup. Gleicht in seinem Verhalten dem Hyoscyamin und wirkt ebenso stark mydriatisch. Zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Tropasäure und Pseudotropin.

Salze: LADENBURG, *B.* 14, 1870. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Breite, gelbe Prismen (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 196—198°. In Wasser weniger löslich als das Hyoscyamingoldsalz (L., *A.* 206, 299). — $C_{17}H_{23}NO_3.HBr + 3^1/_2H_2O$. Rhombische Prismen; sehr leicht löslich in Wasser. Verliert im Vacuum $3H_2O$. — $C_{17}H_{23}NO_3.HJ + ^1/_2H_2O$ (bei 100°). Kleine, monokline Prismen. Mäßig löslich in Wasser. Rechtsdrehend. — Pikrat $C_{17}H_{23}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Oeliger Niederschlag, der langsam krystallisirt. Prismen (aus heißem Wasser).

Pseudotropin $C_8H_{15}NO$. *Bildung.* Entsteht, neben Tropasäure, bei mehrstündigem

Erwärmen von 1 Thl. Hyoscin mit der Lösung von 2 Thln. krystallisirten Baryth in 12 Thln. Wasser auf 60° (LADENBURG). — Krystallinisch. Siedep.: 241–243°. fliefslich. — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, orangerothe, rhombische Prismen. Leicht in Wasser. — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Kleine, glänzende, rhombische (?) Krystalle.

4. **Belladonin** $C_{17}H_{23}NO_3$. *Vorkommen.* Neben Atropin im käuflichen „Bella (KRAUT, *B.* 13, 165; vrgl. *A.* 148, 236). Kocht man das „Belladonin" mit Baryt so geht das beigemengte Atropin in Lösung. — $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

8. Alkaloide in den Wurzel von **Baptisia tinctoria**: GREENE, *J.* 1880, 999.

9. **Bebeerin** (Bebirin) $C_{19}H_{21}NO_3$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Siperin, i Rinde von Nectandra Rodici (Bebeeru Sipeeri) (Brittisch-Guiana) (MACLAGA 48, 109; MACLAGAN, TILLEY, *A.* 55, 105; PLANTA, *A.* 77, 333). — *Darstellung.* Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung concentrirt und mit gefällt. Den Niederschlag trocknet man, löst ihn dann in verd. Schwefelsäure, fällt die mit NH_3 und behandelt den getrockneten Niederschlag mit Aether, der Bebirin löst und zurücklässt (MACLAGAN). Das rohe Bebirin wird in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Blei und etwas Kali gefällt und dem getrockneten Niederschlage, durch Auskochen mit wasse Aether, das Bebirin entzogen (PLANTA). — Pulver. Schmelzp.: 180° (P.). Aeufserst löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. — $(C_{19}H_{21}NO_3.HCl$ Schwach orangegelbes, amorphes Pulver (P.). — $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4$ (M.).

Siperin. Rothbraunes Harz. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkol Aether (MACLAGAN).

10. Alkaloïde in **Berberis vulgaris.** 1. **Berberin** $C_{20}H_{17}NO_4 + 4^1/_2H_2O$. *Vork* In der Rinde von Xanthoxylon clava Herculis *L.* (CHEVALLIER, PELLETAN, *Berl.* 7, 266; PERRINS, *A. Spl.* 2, 171). In der Wurzelrinde von Berberis vulgaris (I *A.* 24, 228). In der Colombowurzel (von Cocculus palmatas *De Cand.*) (BÖD 69, 40). Im Holze von Menispermum fenestratum (PERRINS, *A.* 83, 276). In von Caelocline Polycarpa *De C.* (Westafrika) (DANIEL, *A.* 105, 360; STENHOU 108). In Xanthorriza apiifolia, Hydrastis canadensis u. a. Pflanzen (Perrins 172). In Leontice thalictroïdes (MAYER, *J.* 1864, 452). In der Rinde non jamaïcensis (GASTELL, *J.* 1866, 480). Neben einem anderen Alkaloïde (*Coptin*, trifolia Salisbury (GROSS, *J.* 1874, 914). — *Darstellung.* Man kocht die Wurz drastis canadensis mit Wasser aus und behandelt das verdampfte Extrakt mit starkem A alkoholische Lösung wird mit $^1/_4$ Vol. Wasser vermischt, $^5/_6$ des Alkohols abdestill heifse Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das auskrystallisirte B zerlegt man durch frischgefälltes Bleioxyd (MERRIL, *J.* 1864, 452). — Man koch lang 20 Thle. des fein zertheilten Holzes von Coscinium fenestratum mit einer (du von 1 Thl. Bleizucker, 1 Thl. Bleiglätte mit 3 Thle. H_2O und nachheriges Zufügen vo H_2O zubereiteten) Lösung von Bleiessig und dampft die Lösung ein. Es krystallis aus und die Mutterlauge giebt, auf Zusatz von HNO_3, Berberinnitrat, das man durc legt. Das freie Berberin löst man in siedendem Wasser, fällt die Lösung mit Blei das aus dem Filtrate anschiefsende Berberin durch Behandeln mit H_2S und Um aus heifsem Wasser (STENHOUSE, *J.* 1867, 307). — Feine, gelbe Nadeln. Hält Trocknen über Schwefelsäure $4^1/_2H_2O$, die bei 100° entweichen (FLEITMANN Löslich bei 21° in 4,5 Thln. Wasser (LLOYD, *Soc.* 38, 169), leicht in heifsem Alkohol, wenig in Aether und $CHCl_3$; löslich in CS_2 und Benzol. Löslich ir kalten Alkohols (PROCTER, *J.* 1864, 453). Schmilzt (wasserfrei) bei 120° (F Liefert beim Schmelzen mit Kali 2 Säuren $C_8H_8O_4$ und $C_9H_8O_5$ (HLASIWET 1864, 407). Wird von Zink und Schwefelsäure zu Hydroberberin reducirt. B dation mit conc. Salpetersäure entsteht Berberonsäure. Die Beberinsalze sind gelb und in Wasser leichter löslich als in verdünnten Säuren; namentlich g das Nitrat. Charakteristisch für Berberin ist sein Superjodid.

Salze: FLEITMANN; PERRINS, *A.* Spl. 2, 176: HENRY, *A.* 115, $C_{20}H_{17}NO_4$). — B. $HCl + 2H_2O$. Feine gelbe Nadeln (F.); spec. Gew. = 1,39 (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, B. 12, 1399). — $(B.HCl)_2.HgCl_2$. Seidenglänzende deln. Liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser das Salz $B.HCl.HgCl_2$ (HIN *A.* 82, 314). — $(B.HCl.)_2.HgCy_2$ (KOHL, SWOBODA, *J.* 1852, 550). Gelbe Nadeln; kaltem Wasser und Alkohol. — $(B.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Nadeln; fast unlöslich in Wa Spec. Gew. = 1,758 bei 19° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, B. 12, 1399). — I Amorpher, brauner Niederschlag; krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure in klei (F.; H). — $B.HClO_3$. (F.). — $B.HBr + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Alkohol (H.), unlöslich in KBr (P.). — B.HJ. Kleine gelbe Nadeln (P.); löslich in kalten Wassers (H.), fast unlöslich in Alkohol. — $B.HJ.J_2$. *Darstellung.* Dur

.rem Berberin mit einer Lösung von Jod in KJ. (JÖRGENSEN, *J. pr* [2] 3, 331). — Lange, braune, diamantglänzende Nadeln (aus kochendem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem r und Alkohol (P.). sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Versetzt man die alkoho- Lösung mit Wasser, so scheiden sich grüne, metallglänzende Blätter einer anderen Ver- ag aus (P.). — $B.HNO_3$. Hellgelbe Krystalle (F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, ar nicht in selbst sehr verdünnter Salpetersäure (P.). — $B_2.H_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3$. Scheidet aus einer warmen Lösung von Berberinnitrat in verdünntem Alkohol durch Zusatz einer g von $AgNO_3$ in $Na_2S_2O_3$ in citronengelben, kleinen Prismen ab. (P.). Unlöslich in r, leicht löslich in Weingeist. — $B.H_2SO_4$. Feine, gelbe Krystalle (F.); löslich in 100 Wasser bei 21° (LLOYD). — $B.H_2CrO_4$. Wird durch Fällen des salzsauren Salzes mit O_7 erhalten (F.). Scheidet sich aus siedenden Lösungen in orangegelben Nadeln aus. Aeufserst r löslich in Wasser (P.). — Dioxalat $B.C_2H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag (H). — ccinat $B.C_4H_6O_4$. Bräunliche Nadeln (aus Wasser). (H.). — Ditartrat $B.C_4H_6O_6 + {}^1/_2H_2O$. :, seideglänzende, zeisiggelbe Nadeln. Löslich in 130 Thln. kalten Wassers oder starken aols. (H.). — Verbindung mit Brechweinstein $B.C_4H_5(SbO)O_6$. Faserige Aggregate; a in Wasser und Alkohol (STENHOUSE, *A.* 129, 26). — B.HCN. Bräunlichgelbe Blättchen Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser (H.). Existirt nicht (FLÜCKIGER, *J.* 1872, 748). $_4.(4HCy.FeCy_2)$. Grünlichbraune, mikroskopische Nadeln; sehr schwer löslich in warmem aol oder Wasser. In 1250 Thln. kalten Wassers (H.). — $B_3.(3HCy.FeCy_3)$. Ist nach dem men apfelgrün (H.). — B.HCNS. Zeisiggelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in 4500 Thln. n Wassers und in 470 Thl. kalten, starken Alkohols (H.). — Pikrat $C_{20}H_{17}NO_4.(NO_2)_3O$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig h in siedendem (H.).

Aethylberberinjodid $C_{20}H_{17}(C_2H_5)NO_4J$. *Bildung.* Aus Berberin, C_2H_5J und hol bei 100° (HENRY). — Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol, wenig altem Wasser.

Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$. *Darstellung.* Man bringt in einen Kolben 6 Thle. erin, 100 Thle. H_2O, 10 Thle. H_2SO_4, 20 Thle. Eisessig, genügend Zink, einige Streifen nblech und erhitzt zum Kochen. Sobald die Lösung (nach 1—2 Stunden) nicht mehr heller , wird dieselbe filtrirt, etwaige krystallinische Ausscheidungen in verd. Schwefelsäure gelöst alle Lösungen durch NaCl gefällt. Der abgepresste Niederschlag wird in siedendem Alkohol t und durch alkoholisches Ammoniak zerlegt (HLASIWETZ, GILM, *A. Spl.* 2, 192). — ne, diamantglänzende Krystallkörner oder längere, flache, monokline Nadeln (aus hol). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und viel leichter in CS_2 und $CHCl_3$ sich in Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe. Wird von Oxydationsmitteln (HNO_3) leicht erberin zurückverwandelt; aus einer Lösung von Hydroberberin in CS_2 wird durch n Bromwasserstoffberberin gefällt. — $C_{20}H_{21}NO_4.HCl$. Scheidet sich aus der Lösung Hydroberberin in verdünnter, warmer Salzsäure gallertartig aus und wandelt sich allmählich rystalle um. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Aus der Lösung in wässrigem hol krystallisiren monokline Tafeln. — $(C_{20}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystall- er (aus heifser, alkoholischer Salzsäure). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $_{21}NO_4.HJ$. Krystallinischer Niederschlag, äufserst schwer löslich in kaltem Wasser. — $_{21}NO_4.HNO_3$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich. — $(C_{20}H_{21}NO_4)_2H_2SO_4 + xH_2O$. förmige Krystalle, leicht löslich in kaltem Wasser; — $C_{20}H_{21}NO_4H_2SO_4$. Kleine Warzen; $C_{20}H_{21}NO_4.3H_2SO_4 + 8H_2O$. Grofse Rhomboëder. Liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser Salz $(C_{20}H_{21}NO_4)_2.H_2SO_4$.

Aethylhydroberberinjodid $C_{20}H_{21}(C_2H_5)NO_4.J + 2H_2O$. *Bildung.* Aus Hydro- erin und C_2H_5J bei 100° (HLASIWETZ, GILM). — Feine, lichtgelbe, rhombische nen.

Oxyacanthin $C_{16}H_{23}NO_6$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Berberin, in der zelrinde von Berberis vulgaris (WACKER, *J.* 1861, 545; vrgl. POLEX, *Berz. Jahresb.* 267). Wird aus der Mutterlauge von der Darstellung des Berberins durch Soda ge- . Man löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt die Lösung mit NH_3 und behandelt zuletzt erhaltenen Niederschlag, nach dem Trocknen, mit Aether. — Amorphes Pulver. nelzp.: 139°. Schmeckt bitter. Löslich in 30 Thln. kaltem und in 1 Thl. siedendem hol (von 90%); in 125 Thln. kaltem und in 4 Thln. warmem Aether; leicht löslich $CHCl_3$; löslich in ätzenden Alkalien aber nicht in kohlensauren. — $C_{16}H_{23}NO_6.HCl$ H_2O. Warzen. — $C_{16}H_{23}NO_6.HNO_3 + 2H_2O$. — Das Oxalat bildet schwer lösliche ln.

Hydrastin $C_{22}H_{23}NO_6$. *Vorkommen.* Neben Berberin in der Wurzel von rastis canadensis (PERRINS, *J.* 1862, 381; MAHLA, *J.* 1863, 455). — *Darstellung.* Die *erlauge von der Darstellung des Berberins wird mit* NH_3 *gefällt und der Niederschlag aus* *iol umkrystallisirt.* — Glänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 135° (M.). Fast

unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt bitter. — $C_{22}H_{23}NO_6.HCl$. (M.). — $(C_{22}H_{23}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Canadin. *Vorkommen.* Neben Berberin und Hydrastin, in der Wurzel von Hydrastis canadensis (HALE, *J.* 1873, 819; BURT, *J.* 1875, 784). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Berberins wird mit NH_3 neutralisirt, wobei nur Hydrastin ausgeschieden wird; durch mehr NH_3 fällt dann Canadin aus (H.). — In Wasser von 60° und in kalter Kalilauge viel leichter löslich als Berberin. Reagirt neutral. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt. — Das Sulfat bildet prismatische Nadeln (B.).

11. Boldin. *Vorkommen.* In den Blättern von Pennius boldus (Chili) (BOURGOIN, VERNE, *J.* 1872, 764).

12. Buxin $C_{18}H_{21}NO_3$. *Vorkommen.* In der Rinde und den Blättern von Buxus sempervirens (FAURÉ, *Berz. Jahresb.* 11, 245; WALZ, *J.* 1860, 548). — *Darstellung.* Die Blätter und grünen Zweige werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung durch NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Alkohol behandelt. Aus dem in der alkoholischen Lösung befindlichen Buxin stellt man das Sulfat dar, zerlegt dieses bei 40—60° durch Kalk und behandelt den in Wasser suspendirten Niederschlag mit CO_2, wodurch Buxincarbonat in Lösung geht (BARBAGLIA, *J.* 1871, 771). — Pulver; löslich in 6000 Thln. kalten und in 1800 Thln. siedenden Wassers; in 2—3 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,85); in 5,2 Thln. absoluten Alkohols; in 13 Thln. reinen Aethers (W.). Starke Base; bildet nur amorphe Salze. — Ist nach WALZ und FLÜCKIGER (*J.* 1869, 739) identisch mit Bebirin (?).

Flavobuxin. *Vorkommen.* Neben Buxin in Buxus sempervirens (WALZ, *J.* 1859, 565). — Gelber Farbstoff. Ist nach FLÜCKIGER (*J.* 1869, 740) identisch (?) mit Pelluteïn und Siperin.

Parabuxin $C_{26}H_{48}N_2O$. *Vorkommen.* In Buxus sempervirens, neben Buxin (PAVIA, PAVESI, ROTONDI, *J.* 1874, 903). — Warzen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. — $C_{26}H_{48}N_2O.H_2SO_4$.

Nach ALLESSANDRI (*G.* 12, 97) gewinnt man Buxin aus den Blättern und Zweigen von Buxus sempervirens durch 24stündiges, kaltes Digeriren mit einer zweiprozentigen wässrigen Oxalsäurelösung, Verdunsten des Auszuges bei gelinder Wärme auf die Hälfte des Volumens und Fällen mit NH_3. Der Niederschlag wird in verd. Essigsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt, dann wieder in verd. H_2SO_4 gelöst, daraus mit NH_3 gefällt und endlich in kaltem Alkohol aufgenommen. Man verdunstet die alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit Aether, welcher Parabuxin ungelöst löst. — Das Buxin findet sich auch in der Rinde von B. sempervirens. Es ist krystallinisch. Löst sich ziemlich leicht in Alkohol und leicht in Aether.

Parabuxin findet sich in den Blättern und besonders in der Rinde von B. sempervirens. Es ist amorph, purpuroth. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Dieses Parabuxin ist verschieden von jenem von PAVIA, PAVESI, ROTONDI.

Buxeïn findet sich, nach ALLESSANDRI, in den Blättern von B. sempervirens. ist löslich in Alkohol und Aether.

Pelosin $C_{18}H_{21}NO_3 + 1^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Cissampelos Pareira *Lam.* (WIGGERS, *A.* 33, 81; BÖDEKER, *A.* 69, 53; FLÜCKIGER, *J.* 1869, 738). *Darstellung.* Die Wurzel wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die Lösung mit Soda gefällt, der Niederschlag wieder in H_2SO_4 gelöst, mit Soda gefällt und dann, nach dem Trocknen, mit Aether behandelt (WIGGERS). Man reinigt das Pelosin indem man es in Wasser vertheilt und CO_2 einleitet, wodurch es in Lösung geht. Beim Erwärmen wird es aus der Lösung gefällt und dann in CS_2 gelöst (FLÜCKIGER). — Pulver, fast unlöslich in Wasser. Löslich in Aether und CS_2, besser in Weingeist und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton (F.). Die Lösung in Aceton zeigt schwache Rechtsdrehung. Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $1^1/_2H_2O$ (B.) Reagirt stark alkalisch. Liefert beim Destilliren mit Kali Methylamin, Dimethylamin und eine Pyrrolbase (WILLIAMS. *J.* 1858, 375).

Salze: BÖDEKER. — $C_{18}H_{21}NO_3.HCl$. Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, blassgelber Niederschlag. — $(C_{18}H_{21}NO_3)_2.H_2CrO_4 + H_2O$. Flockiger, gelber Niederschlag. Bräunt sich beim Erwärmen. — $C_{18}H_{21}NO_3.H_2CrO_4 + H_2O$ (FLÜCKIGER).

Pelosin ist nach FLÜCKIGER identisch mit Bebirin und Buxin.

Pelluteïn $C_{18}H_{19}NO_3$ (?). *Bildung.* Bildet sich bei der Oxydation von feuchtem Pelosin an der Luft (BÖDEKER). — Gleicht ganz dem Pelosin und verhält sich wie dieses, ist aber in Aether unlöslich. — $(C_{18}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Nach FLÜCKIGER (*J.* 1869, 740) scheint das Pelluteïn in der Cissampeloswurzel schon fertig gebildet zu sein. Er hält es für identisch mit Flavobuxin und Siperin.

13. Capsicin. *Vorkommen.* In den Früchten von Capsicum fastigiatum und a

Alkohol extrahirbar (THRESH, *J.* 1876, 883). — Blätterige Nadeln. Unlöslich in ›r, leicht löslich in Alkohol und Kali. Sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. ■ salzsaure Salz krystallisirt in Würfeln und Tetraëdern, das Sulfat in Prismen.

helerythrin (Sanguinarin) $C_{17}H_{15}NO_4$. *Vorkommen.* In Chelidonium majus, lers in der Wurzel und den unreifen Früchten (PROBST, *A.* 29, 120). In der ›l (nicht im Kraute) von Glaucium luteum (PROBST, *A.* 31, 250). In der Wurzel Sanguinaria canadensis (PROBST; SCHIEL, *A.* 43, 233 und *J.* 1855, 566; NA-›D, *Z.* 1870, 119). — *Darstellung.* Die Wurzel von Sanguinaria canadensis wird mit ›elsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung durch NH_3 gefällt und der Niederschlag ther gelöst (SCHIEL). — Die Wurzel wird 8—10 Mal mit Alkohol (von 98—99%) aus-›n, die alkoholische Lösung, nach dem Zusatz des halben Volumens Wasser, abdestillirt, ückstand vom Harze abfiltrirt und mit NH_3 gefällt. Den getrockneten Niederschlag be-›t man mit Aether und fällt aus der ätherischen Lösung, durch Salzsäuregas, salzsaures ythrin (NASCHOLD). — Flockiger oder käsiger Niederschlag, der nach dem Trocknen ›ig wird; löst sich in 390 Thln. Alkohol von 17° und scheidet sich daraus in allen ab (N.). Schmelzp.: 160°. Löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol; diese Lösungen und auch die wässrigen Lösungen der Salze fluoresciren violett. iv. Unlöslich in Wasser; wird von Säuren roth gefärbt. Kräftige Base; treibt aus, verbindet sich aber nicht mit CO_2 oder H_2S. — Der Staub reizt heftig Niefsen.

Salze: NASCHOLD. $Ch = C_{17}H_{15}NO_4$. — $Ch.HCl + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet ›uregas in eine ätherische Cheleryththinlösung. — Tief roth; leicht löslich in Wasser und ›ol. — $(Ch.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Hellorangefarbener Niederschlag, spurenweise löslich in ›r. — $4(Ch.HJ.HgJ_2) + Ch.HJ$. Rother Niederschlag. — $4(Ch.HCy.PtCy_2) + Ch.HCy$. ›erother, schleimiger Niederschlag.

helidonin $C_{19}H_{17}N_3O_3 + H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Chelerythrin, er Wurzel von Chelidonium majus (PROBST, *A.* 29, 123; WILL, *A.* 35, 113; vrgl. ›ING, *A.* 29, 131). — *Darstellung.* Das aus Chelidonium majus dargestellte rohe ›ythrin wird mit Aether behandelt, wobei Chelidonin zurückbleibt. Dieses wird in mög-wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen conc. ›ure gefällt und das ausgeschiedene Salz durch NH_3 zerlegt. Man wiederholt die Behand-mit HCl und NH_3 und krystallisirt das freie Alkaloïd aus Essigsäure um (PROBST). — ›länzende Tafeln (P.) oder Krystallpulver (W.) Unlöslich in Wasser, löslich in ›ol und Aether. Schmelzp.: 130° (W.). — Das salzsaure Salz bildet feine Krystalle, ›ch in 325 Thln. Wasser von 18° lösen (P.). — $(C_{19}H_{17}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, flockiger ›rschlag, der allmählich körnig wird (W.).

lkaloïde der Chinarinden. Man unterscheidet echte und falsche Chinarinden. echten Chinarinden stammen nur von Cinchona-Arten und enthalten Chinin, ›onin u. s. w. Zur Erkennung einer echten Chinarinde genügt es etwa ½ g derselben ›roberohre zu erhitzen, wobei ein rother Dampf entweicht, der sich zu einem carmin-›n Oele verdichtet (GRAHE, *J.* 1858, 631).

Bestimmung des Gesammtgehaltes an Alkaloïden in den Chinarinden. Alkaloïde finden sich in unlöslicher Form, an Gerbsäure gebunden, in den Rinden können daher kaum durch Wasser ausgezogen werden. Man behandelt die Rinden ›lb mit säurehaltigem Wasser oder setzt die Alkaloïde durch Basen in Freiheit. — Die ›r vorgeschlagenen Methoden zur Werthbestimmung der Chinarinden sind von VAN DER › (*Fr.* 4, 273) einer eingehenden, experimentellen Prüfung unterzogen worden. Das ›e Extrahiren der Rinde mit Kalk und Alkohol (DE VRIJ, *Fr.* 4, 202) gelingt nach DER BURG sehr schwer. — Nach HAGER (*Fr.* 8, 477) werden 10 g der ge-›rten Rinde mit 130 g Wasser übergossen, 20 Tropfen Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) ›eben und ¼ Stunde lang gekocht. Dann setzt man 15 g Schwefelsäure (spec. = 1,115) allmählich hinzu, kocht 15—20 Minuten lang, lässt erkalten und füllt mit ›er bis zu 110 ccm Gesammtvolumen auf. Man filtrirt die Lösung durch ein Filter ›0½—11 cm Durchmesser, wägt das Filtrat und versetzt es mit 50 ccm einer kalt-›igten Pikrinsäurelösung. Nach ½-stündigem Stehen wird der Niederschlag auf ein ›enes Filter gebracht, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 8,24 Thle. des ›rschlages entsprechen 3,5 Thln. Alkaloïden, da 10 Thle. einer guten (Calisaya) › etwa 0,25 Thle. Chinin, 0,05 Thle. Cinchonin und 0,05 Thle. „Chinidin" enthalten. der Bemerkungen VAN DER BURG's (*Fr.* 9, 305) ist nach MEDIN (*Fr.* 11, 447) HAGER'sche Verfahren das schnellste und bequemste. GUNNING (*Fr.* 9, 498) be-›lt die Rinden mit Kali, giebt dann Gyps hinzu, trocknet und zieht mit Fusel-› Nach dem Verdunsten des Fuselöls werden die Alkaloïde gewogen.

Bäume; in grösserer Menge in der äusseren Rinde als im Bast (CARL
Darstellung. Die zerkleinerten Rinden werden mit verdünnter Salz- o
gezogen und die Lösung mit Natron oder Kalk gefällt. Den Niederschlag löst
aus dem freien Alkaloïd durch genaues Neutralisiren mit Schwefelsäure da
tallisirt dieses wiederholt aus Wasser um. Hierbei krystallisirt zunächst
die anderen Alkaloïde in Lösung bleiben. Das Sulfat wird endlich durch
reines Chinin wird durch Zerlegen des Superjodids mit H_2S erhalten (I
1864, 445). — Das Chinin wird aus der Lösung seiner Salze durc
und amorph niedergeschlagen, wandelt sich aber bald unter Aufnah
Krystalle um (HESSE, *A.* 135, 326). Aus einer erwärmten Lösung e
durch Soda oder $NaHCO_3$ die wasserfreie Base in kleinen Nadeln
2153). Digerirt man eine Lösung des Hydrates in verdünntem Alkohol
so krystallisirt wasserfreies Chinin in langen, seideglänzenden Nadeln
207). Das Hydrat schmilzt bei 57° und löst sich in 1670 Thln.
wasserfreie Chinin schmilzt bei 177° und löst sich in 1960 Thln.
Nach SESTINI (*Fr.* 6, 360) löst sich 1 Thl. wasserfreies Chinin bei 20
und bei 100° in 902,5 Thln. In Aether lösen sich wasserfreies Chi
gleich leicht (bei 10° in 1 Thln. Aether vom spec. Gew. = 0,7305) (
aus der Lösung scheidet sich zuweilen gallertartiges Chinin aus, von
sich bei 15° in 16—25,5 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) löst (E
DEMEYER, *J.* 1863, 442). 100 Thle. Chloroform lösen 57,47 Thle. C
J. 1858, 363). Löslich in 30 Thln. siedendem Benzol C_6H_6 und in
15° (OUDEMANS, *J.* 1874, 867). Sehr leicht löslich in Alkohol, be
leicht in CS_2, weniger in Benzol und sehr wenig in Ligroïn. Nach
769) löst sich 1 Thl. Chinin (Hydrat?) bei 15° in 2024 Thln. Wass
solutem Alkohol; in 1,926 Thln. $CHCl_3$; in 22,632 Thln. Aether und
Wasser. Linksdrehend; für eine Lösung von p-Gramm Chininhy
Lösung in Alkohol (von 97%) bei 15° ist $[\alpha]_D = 0,657$. p — 145,2°
182, 131). Drehungsvermögen des Chinins in verschiedenen Lösung
A. 182, 44. — Die Lösungen des Chinins in verdünnter Schwefel
Essigsäure, Weinsäure u. s. w. fluoresciren blau; durch Salzsäure, B
und Hyposulfite wird die Fluorescenz aufgehoben (STOKES, *J.* 1869

Beim Behandeln von Chininsulfat mit $KMnO_4$ entstehen NH_3,
dintricarbonsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 12, 158); erfolgt die
bilden sich zunächst Ameisensäure und Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$ (S
Freies Chinin liefert mit $KMnO_4$ Pyridindicarbonsäure und einen roth
der von $KMnO_4$ zu Pyridindicarbonsäure oxydirt wird (RAMSAY,
Geht die Oxydation in alkalischer Lösung vor sich, so werden 41,6—

erzeugen Monoderivate (Acetylchinin u. s. w.). Die Salze des Chinins färben sich e gelb und zersetzen sich; wahrscheinlich wird hierbei auch etwas Chinicin gebildet. in wirkt stark antiseptisch und hemmt die Fäulniss; Chininsalze sind viel weniger (ROBIN, *J.* 1851, 721). Chinin wirkt auf niedere Organismen wie ein starkes Gift.

ktionen auf Chinin. 1. Versetzt man eine Lösung von Chinin mit Chlornd dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung :s, *Archiv d. Pharmacie* 13, 65; ANDRÉ, *A. ch.* [2] 71, 195). BRANDES und LEBER :70) nennen den grünen Körper Thalleiochin. Hat man es mit sehr kleinen Chinin zu thun, so wendet man besser Bromwasser an (FLÜCKIGER, *Fr.* 11, 318). sich dann noch $^1/_{20000}$ Chinin nachweisen.

setzt man eine Lösung von Chininsulfat mit wenig concentrirtem, salzsäurefreiem ser und dann mit überschüssigem Blutlaugensalz, so entsteht eine tief dunkelrbung. Ist verhältnissmäßig zu viel Chlor angewendet worden, so giebt man en Tropfen Ammoniak hinzu (VOGEL, *A.* 73, 221; 86, 122). Diese Reaktion ist ger empfindlich als jene mit Chlor und Ammoniak (FLÜCKIGER).

man eine ungefärbte Lösung, so kann das Chinin leicht durch die blaue Fluoeiner Lösungen nachgewiesen werden. Lässt man auf die Lösung seitlich oder durch eine Linse einen Lichtkegel in die Lösung fallen, so lässt sich noch $^1/_{1000}$ mg rkennen (FLÜCKIGER, *Fr.* 1, 373).

ntitative Bestimmung des Chinins. In der Rinde. 20 g Rindenpulver nit einer Kalkmilch (aus 8 g gelöschtem Kalk und 35 g Wasser) innig gemischt, pft, wieder zerrieben und dann durch (150 g) Chloroform ausgezogen. Das Chlorod verdunstet, der Rückstand mit 10—12 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) andelt, die filtrirte Lösung zum Kochen erhitzt und mit so viel NH_3 versetzt, eben noch sauer reagirt. Alles Chinin fällt dann als Sulfat nieder und wird (CARLES, *Fr.* 9, 497). — Man erhitzt 10 g der Rinde mit 50 g Alkohol (von 90%) einer stark alkalischen Wasserglaslösung (von 40° Baumé), filtrirt nach 10 Minuten ındelt den Rückstand noch einmal mit 30 g Alkohol und $2^1/_2$ g Wasserglas und :h mit 20 g Alkohol. Der Alkohol wird verdunstet und der Rückstand mit 30 g, t 20 g und zuletzt mit 10 g Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether, en Rückstand an Schwefelsäure und wägt das Sulfat, oder man führt dasselbe in ber und wägt dieses (PERRET, *Fr.* 13, 328). — Bestimmung des Chinins als Jodoerapathit): DE VRIJ, *J.* 1875, 979; *Fr.* 21, 295.

ninhydrate. Außer dem oben angeführten Hydrate mit $3H_2O$, beobachtete NS (*J.* 1863, 442) die Bildung eines Hydrates mit $2H_2O$, als er eine heiße lzlösung mit NH_3 fällte. Der Niederschlag wurde beim Trocknen hornartig. — Durch ln einer Chininsulfatlösung in überschüssiges, verdünntes Ammoniak bei 15° erDEMANS ein Hydrat mit $9H_2O$, das amorph war und an der Luft rasch Wasser Auf dieselbe Weise erhielt HANAMANN ein Hydrat mit $8H_2O$, das schon in Wärme zu einem Oele zusammenschmolz.

ninsalze: HESSE *A.* 135, 328. Ch = $C_{20}H_{24}N_2O_2$. — Drehungsvermögen der ESSE, *A.* 176, 89, 189; 182, 128; OUDEMANS, *A.* 182, 33 und 52.

$_{20}H_{23}N_2O_2$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen ung mit NH_3 und überschüssigem Silbernitrat (SKRAUP, *M.* 2, 613).

$Cl + 2H_2O$. Lange, asbestartige Prismen. 1 Thl. löst sich bei 10° in 39,4 Thln. I.). Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$ (HESSE, *A.* 176, 210). Linksdrehend; er Lösung (p g Salz in 100 ccm. Lösung enthaltend) ist bei 15° $[\alpha]_D$ = —(144,98—3,15.p) *A.* 176, 209; 182, 133). Für p = 1,98 fand OUDEMANS bei 17° in wässeriger Lösung — 133,7° und in absolutem Alkohol = —138,0°. — Ch.2HCl. Trocknes Chinin abi 160° 2 Mol. Salzsäuregas (REGNAULT, *A.* 26, 13). — $(Ch.2HCl)_2.ZnCl_2 + 2H_2O$. Feine, he Prismen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). Liefert beim Lösen in verdünnter Salzsäure $)_2.ZnCl_2 + 3H_2O$ — feine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $HgCl_2$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (HINTERBERGER, *A.* 77, $Ch.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Mattgelbe, undeutliche Krystalle (GERHARDT, *Berz. Jahresb.* 23, slich in 120 Thln. kochenden und in 1500 Thln. kalten Wassers (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* Verliert bei 100° das Krystallwasser, zersetzt sich aber wenig oberhalb dieser TemSKRAUP, *A.* 199, 346). — $(Ch.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Wird durch Fällen von einbasischn Chinin mit Na_2PtCl_6 als ein orangefarbener, amorpher, in kaltem Wasser unlöslicher lag erhalten (HESSE, *A.* 207, 309). — $Ch.HClO_3 + 1^3/_4H_2O$. Krystalle; leicht löslich in TICHBORNE, *Z.* 1866, 665). — $Ch.2HClO_4 + 7H_2O$. Rhombische Oktaëder; fängt bei hmelzen an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in ıen Tafeln, die bei 210° schmelzen (BOEDECKER, *A.* 71, 61 und 65).

$HBr + 3H_2O$. *Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol* (LATOUR, J. 1870, *Neutrales Salz:* BOILLE *J.* 1874, 868. — Ch.HJ. Harzartig (WINCKLER, J. 1850,

420). — $Ch.2HJ + 5H_2O$. Prismen und Blättchen (HESSE). — BAUER (*J.* 1874. 860 folgende Superjodide dar: $Ch.HJ.J$; — $Ch.HJ.J_4$; — $4Ch.5J$; — $4Ch.6J$. — JÖRGEN *pr.* [2] 15, 79) stellte folgende Salze dar: $3Ch.5HCl.4HJ.J_{10}$. Schwarzgrüne, flache Nadeln sirt stark das Licht; — $4Ch.3HCl.5HJ.J_4$. Hellbraune Krystalle, die schwach polaris $Ch.HJO_4 + 9H_2O$. Kleine Nadeln; wenig löslich in Wasser. Hält bei 100° $6H_2O$ (LANGLOIS, *A.* 83, 171). — $Ch.HNO_3 + H_2O$. Große Prismen (STRECKER, *A.* 91, 15 $Ch.AgNO_3 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,35 Thle. Salz (Str

$2Ch.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Undurchsichtige Krystalle. Löslich in 300 Thln. kaltem leicht in heißem (HOW, *J.* 1855, 571; vrgl. WETHERILL, *A.* 66, 150). — $2Ch.H_2SO_4$ + *Darstellung.* Das käufliche Salz wird in 30 Thln. siedenden Wassers und Zusatz von Schwefelsäure gelöst, dass die Lösung auf Lackmus neutral reagirt. Die ausgeschiedenen talle werden mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet (HESSE, *A.* 205 — Seideglänzende Nadeln oder monokline Prismen. Verwittert äußerst leicht an der Luft (*A.* 176, 213; *B.* 13, 1519). Verliert beim Trocknen über Schwefelsäure $6H_2O$; es bleibt das beständigste Hydrat $2Ch.H_2SO_4 + 2H_2O$, das man auch erhält, wenn man 1 Thl. wöhnlichen Salzes aus 40 Thln. heißem Alkohol (spec. Gew. = 0,852) umkrystallisirt HESSE, *A.* 119, 363). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 6° in 793 Thln. und bei 788 Thln. Wasser; in 100—115 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,852) (JOBST, Drehungsvermögen des Sulfates in absolut-alkoholischer Lösung: OUDEMANS.

Prüfung des Chininsulfates. Man mischt 1 Thl. Sulfat mit 10 Thln. Wa 12—15°, filtrirt nach $^1/_2$ Stunde und giebt zu 5ccm des Filtrates 7ccm Ammoniak (spec. Gew War das Sulfat frei von Cinchonidin u. s. w., so bleibt die Flüssigkeit klar (KERNER 159; HESSE, B. 10, 2154). KERNER, (*Fr.* 20, 150) hat diese Methode zu einem volu Verfahren zur Bestimmung der Beimengungen erweitert. HESSE, (*B.* 13, 1518) hält Verfahren für ungenügend. — Man übergießt $^1/_2$ g Chininsulfat mit 10ccm Wasser von schüttelt um, filtrirt noch 10 Minuten und mischt 5ccm des Filtrates mit 1ccm Aether und Ammoniak (spec. Gew. = 0,92). Man schüttelt und lässt 2 Stunden stehen. Ist das S oder enthält es weniger als $^1/_4$% Cinchoninsulfat, $^1/_2$% Conchininsulfat, 1% Cincho Homocinchonidinsulfat, so scheiden sich in der Aetherschicht keine Krystalle ab (I 19, 248). In Chloroform ist das Chininsulfat sehr schwer löslich, Cinchonin- und sulfat sehr leicht. — 1 g Chininsulfat (oder auch Cinchonidinsulfat) löst sich in Gemisches aus 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%). Dadurch lässt sich sulfat beigemengtes Glaubersalz u. s. w. nachweisen (HESSE, *A.* 176, 324). — Besti Cinchonidinsulfat im Chininsulfat auf optischem Wege: HESSE, *A.* 205, 217. — $Ch.H_2S$ (HESSE, *A.* 166, 221; 176, 214). Rhombische Krystalle (HAHN, *J.* 1859, 392; HJ 1879, 794). Löslich bei 13° in 11 Thln. Wasser (HESSE; BAUP, *Berz. Jahresber.* 5 schwerer löslich in absolutem Alkohol. Verliert im Exsiccator $6H_2O$(H.). Die Lösu ciren stark blau. Drehungsvermögen: OUDEMANS; HESSE, *A.* 176, 215; 18 $Ch.2H_2SO_4 + 7H_2O$ Prismen; äußerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alko *A.* 166, 222). Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung gallertartig ab. Bei wird die Gallerte krystallinisch und enthält dann $5H_2O$ (HESSE, *A.* 176, 217). — $4Ch.3H_2SO_4.2HJ.J_4 + 6H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung sulfat mit Alkohol und alkoholischer Jodlösung (HERAPATH, *A.* 84, 149; 88, 207). — I Man löst Chininsulfat $2Ch.H_2SO_4$ in der theoretischen Menge Schwefelsäure, erhitzt Alkohol zum Kochen und giebt die theoretische Menge Jodwasserstoffsäure (in w Jod (in alkoholischer Lösung) hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit k (von 70%) gewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt (JÖRGENSEN, *J. pr.* — Smaragdgrüne, goldglänzende, rhombische Tafeln oder Blätter; im durchfallenden Li olivengrün, fast farblos, durchsichtig. Polarisirt das Licht wie Turmalin. Verliert wasser langsam über Schwefelsäure und wird dunkel, olivenbraun (JÖRGENSEN; vgl. HA 481). 100 Thle. Alkohol von 90,2% lösen bei 16° 0,125 Thle. (J.). Wird durch kaltes V unter Abscheidung einer jodreicheren Verbindung (J.). — $8Ch.6H_2SO_4.4HJ.J_{10}$. Me dünne, rhombische Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in heißem schwerer a (JÖRGENSEN). — $4Ch.3H_2SO_4.2HJ.J_6 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Zusatz von 1 Th heißen alkoholischen Lösung von Herapathit oder durch Auflösen von Herapathit in e von verdünnter Schwefelsäure und Weingeist und Fällen der Lösung mit Wasser — Lange, flache Nadeln und Tafeln. Gleicht dem Herapathit, ist nur in heiß schwerer löslich und zerfällt beim Umkrystallisiren daraus in Jod und Herapathit. — $4HJ.J_{14} + 4H_2O$. Bronzegelbe, bräunliche, platte Nadeln. Isomorph mit der vorige (JÖRGENSEN). — $2Ch.H_2SO_4.2HJ.J_2$. Lange, rothe, diamantglänzende Nadeln (J.). — $2HJ.J_4$. Dunkelolivengrüne, rektanguläre Tafeln; im durchfallenden Lichte braun. lich in kaltem Weingeist (J.). — $2Ch.H_2SO_4.2HJ.J_8$. Diamantglänzende, schwarze Blätter mit grünlichem Reflex (J.). — Außerdem glaubt JÖRGENSEN folgende Sal haben: $3Ch.2H_2SO_4.2HJ.J_8$, — $3Ch.2H_2SO_4.2HJ.J_6 + H_2O$. — $3Ch.2H_2SO_4.2H$

+ $7H_2O$. Rhombische Tafeln, unlöslich in Alkohol (HJORTDAHL, *J.* 1879, 794). — $eO_4.2HJ.J_4$. Isomorph mit Herapathit und diesem ganz ähnlich. Fast unlöslich in lkohol, ziemlich leicht in heifsem (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 65).

H_2CrO_4. *Darstellung.* Durch Fällen von Chininsulfat mit K_2CrO_4 (ANDRÉ, *J.* 1862, Hellgelbe Krystallbüschel. Löslich in Alkohol, in 160 Thln. Wasser bei 100° und in ln. Wasser bei 15°. — $Ch.H_2CrO_4 + 8H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung hln. Chininsulfat in 600 Thln. schwefelsäurehaltigem Wasser bei 60° mit einer Lösung Thln. $K_2Cr_2O_7$ (ANDRÉ). — Orangegelbe, feine Nadeln. In Wasser leichter löslich als rale Salz. Bräunt sich bei 60—65°.

HPO_2. Löslich in 60 Thln. Wasser bei 15,5° (SMITH, *J.* 1862, 369). — $2Ch.H_3PO_4$. Lange Nadelbüschel. Löslich in 784 Thln. Wasser bei 10°. Wird durch Versetzen saurem Chinin mit Natriumphosphat erhalten (HESSE). — $3Ch.2H_3PO_4 + 5H_2O$ und Wird durch Auflösen von Chinin in Phosphorsäure erhalten (ANDERSON, *A.* 66, 59). — $sO_4 + 8H_2O$. Lange Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Krystallisirt auch mit $6H_2O$ (SESTINI, *Fr.* 6, 364). — $Ch.H_3AsO_4 + 2H_2O$ (SESTINI). :tat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_4O_2$. Lange, seidenartige Nadeln. Schmilzt bei 140° (REGNAULT, 8). — Diacetat $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_2H_4O_2 + H_2O$ (?) (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). — $_2O_2.Cu(C_2H_3O_2)_2$ (bei 100°). Wird durch Verdunsten einer, mit ammoniakalischem Kupfer- rsetzten, alkoholischen Chininlösung in grünen Kryställchen erhalten (SKRAUP, *M.* 2, Isovalerianat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_5H_{10}O_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Chinin- it isovaleriansaurem Natrium (STALMANN, *A.* 147, 132; SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.*)). — Seideglänzende Nadeln oder oktaëdrische Krystalle (BONAPARTE, *Berz. Jahresb.*). Nicht sehr löslich in Wasser, leicht in Alkohol (BONAPARTE, *Berz. Jahresb.* 23, Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Lange, dem Chininsulfat ähnliche Prismen. Ist wasserfrei (REGNAULT, *A.* 26, 37). Löst sich bei 10° in 1030 Thln. Wasser (HESSE). svermögen: HESSE, *A.* 176, 218. — Dioxalat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Kleine Pris- iemlich leicht löslich in kaltem Wasser (HESSE). — Succinat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_4$ + Lange Prismen, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Löst sich bei 10 Thln. Wasser (HESSE). — Tartrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6$. Krystallpulver. Schwer n Wasser (ARPPE, *J.* 1851, 466). Hält $1H_2O$ (OUDEMANS, *J.* 1877, 886). — Ditar- $_0H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Das Salz der Rechts- und Linksweinsäure haben die gleiche ensetzung aber verschiedene Krystallform. Das Salz der Linksweinsäure ist in heifsem löslicher als jenes der Rechtsweinsäure und verliert das Krystallwasser bei 100°, das Salz ıtsweinsäure erst bei 160° (PASTEUR, *J.* 1853, 421). — Citrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_6H_8O_7$. Kleine Prismen. 1 Thl. löst sich bei 12° in 930 Thln. Wasser (HESSE). 100 Thle. lösen in der Kälte 0,1993 Thle. und bei Siedehitze 2,25 Thle. Salz (MANDELIN, *J.* 1879, · Neutrales Citrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_3.2C_6H_8O_7$. Mikroskopische, flache Säulen. 100 Thle. lösen in der Kälte 0,1133 Thle. und bei Siedehitze 2,39 Thle. Salz (MANDELIN). — Citrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_6H_8O_7$. Kleine Prismen (HESSE). 100 Thle. Wasser lösen in der 1566 Thle. und bei Siedehitze 2,60 Thle. Salz (MANDELIN). Lässt sich leicht darstellen uflösen von 100 g Chininsulfat in 3 l siedendem Wasser und Zufügen von 3,669 g H_2SO_4 685 g neutralem Calciumcitrat (DOTTO, *J.* 1879, 796).

rrocyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2.4HCy.FeCy_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Vermischen von em Chinin mit gelbem Blutlaugensalz (DOLLFUS, *A.* 65, 227). — Goldglänzende n.. — Ferricyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2.3HCy.FeCy_3 + 1^1/_2H_2O$. Goldglänzende Blättchen; öslich in Wasser (DOLLFUS). — Chininplatincyanür $(C_{20}H_{24}N_2O_2.HCy)_2.PtCy_2$ + Harziger oder öliger Niederschlag, erhalten durch Fällen von salzsaurem Chinin mit latincyanür. Löslich in 1852 Thln. Wasser bei 18° und in 56,5 Thln. kochendem in 5 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,8) bei 16° und in jedem Verhältniss in kochendem; ı in Aether (VAN DER BURG, *Fr.* 4, 312). — Saures Chininplatincyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2$. $tCy_2 + 2H_2O$. Wird durch Fällen von Chininsulfat mit Kaliumplatincyanür erhalten RZENBACH, *J.* 1859, 393). Tafeln. Löst sich bei 18,5° in 1351,3 Thln. Wasser und hln. siedendem; bei 19° in 1270 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,8) und in 834 Thln. m (VAN DER BURG). Krystallisirt auch zuweilen in Nadeln oder Prismen mit $1H_2O$ RZENBACH). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCy_4$ (?) (WERTHEIM, *J.* 1849, 370).

ıodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCNS + H_2O$. *Darstellung.* Aus salzsaurem Chinin und Rhodan- (HESSE, *A.* 181, 48). — Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol; löslich in 562 Thln. Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung schon durch wenig Rhodan- völlig niedergeschlagen (HESSE, *A.* 181, 49). — Versetzt man das Salz mit KCNS und erdünnter Schwefelsäure, so erhält man das Dirhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS + ^1/_2H_2O$ en Nadeln oder Prismen (HESSE). — WERTHEIM (*J.* 1849, 370) stellte folgende Salze $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS).4HgCl_2$ und $2(C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS).HgCy_2$.

rbonat $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2CO_3 + H_2O$. Nadeln, löslich in Alkohol (LANGLOIS, *A.* 88, 326). ırnsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_5H_4N_2O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Chinin-

Toluolchinin $C_7H_8.C_{20}H_{24}N_2O_2$. Gleicht der Benzolverbindung.

Chinin und Phenole. **Phenolchinin** $C_6H_6O.C_{20}H_{24}N_2O_2$ (
Löslich bei 16° in 400 Thln. Wasser; bei 13° in 80 Thln. Alkohol (vo
Aether. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.C_6H_6O + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in
Alkohol; löslich bei 15° in 101 Thln. Wasser und in 4 Thln. Alkohol (von
A. 180, 250). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.SO_3.C_6H_6O + 2H_2O$. Glänzende Prismen.
in 680 Thln. Wasser und in 74 Thln. Alkohol (von 80%); leicht löslich
und in einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol (von 9
Hält $7H_2O$ (COTTON, *Bl.* 24, 535). Wird durch Säuren und Alkalien
Abscheidung von Phenol, giebt aber mit Eisenchlorid keine Phenolreaktion.

Anisölchinin $C_{10}H_{12}O.(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 + 2H_2O$. Monokline Prism
Aether). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, äuße
(HESSE, *A.* 123, 382).

Resorcinchininsulfat $C_6H_6O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 1^1/_2H_2O$. Klei
A. 138, 77).

Orcinchininsulfat $C_7H_8O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 2H_2O$. Kleine N
BARTH, *A.* 134, 290; 138, 77).

Eugenolchinin $C_{10}H_{12}O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2$. Lange, seideglänzende Pri
Etwas löslich in kochendem Wasser; löslich bei 10° in 12 Thln.
135, 329).

Phloroglucinchininsulfat $C_6H_6O_3.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 3H_2O$.
heißem Wasser) (HLASIWETZ, *J.* 1865, 594).

Salzsaurer Chininharnstoff $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + CH_4N_2O.HCl +$
Auflösen äquivalenter Mengen Harnstoff und salzsauren Chinins in S
= 1,07) in rhombischen Prismen erhalten (DRYGIN, *Ж.* 13, 32). Lö
in 1 Thl. Wasser.

Methylchinin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$. *Bildung.* Das
CH_3J entsteht bei der Einwirkung von CH_3J auf Chinin (STRECKER
legt man das Jodür mit Alkalien, so erhält man ein Methylchinin,
Vereinigung mit HJ ein neues, isomeres Jodür bildet (CLAUS, MALLM
$C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3Cl + H_2O$. Aus dem Jodür mit AgCl (C., M.). Lange, se
Schmelzp.: 181—182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{24}N$
Gelbrother Niederschlag; krystallisirt aus säurehaltigem Wasser in kleinen
$C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3.Br + H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 124—
löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J +$
Nadeln. Fängt bei 210—215° an sich zu zersetzen und schmilzt unter
233—236°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser

Kalilauge oder Barytwasser (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 79). — Hellgelbes, dickflüssiges löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schmeckt äußerst ildet nur amorphe, colophoniumähnliche Salze. Die Lösung in verd. Schwefel- rescirt nicht. — $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, kaum krystallinischer ag. Zersetzt sich beim Auflösen in verdünnter Salzsäure.

ethylchinin. Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3J)_2 + xH_2O$ wird am leichtesten durch es Jodürs $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Methyljodid und Alkohol erhalten (CLAUS, N, *B.* 14, 77). — Gelbe Tafeln, die über H_2SO_4 das Krystallwasser verlieren. ei 140° unter Bräunung zu schmelzen und ist bei 158—160° völlig geschmolzen.

ylchininmethyljodid $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2.CH_3J + H_2O$. *Bildung.* Methyl- rch Kochen von $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Kali bereitet) verbindet sich sehr leicht, der Kälte, mit CH_3J (CLAUS, MALLMANN). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Vasser und Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 215—218°.

ylchinin. Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$ entsteht aus Chinin und C_2H_5J R, *A.* 91, 163). Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; wenig löslich in Vasser. Aeußerst bitter. Hält $1H_2O$ (HOWARD, *Soc.* 26, 1180). Schmilzt setzung bei 210—211° (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 78). Linksdrehend (H.).
e: STRECKER; HOWARD. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl$. Feine Nadeln. Hält $3H_2O$; nd (H.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; scheidet sich aus der kochendem Wasser in undeutlichen Krystallen ab. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Br + 2H_2O$. end (H.). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5)_2.SO_4 + 8H_2O$. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5.HSO_4 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

hylchinin. Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2 + 3H_2O$ entsteht beim Erhitzen in mit Aethyljodid und Kali (SKRAUP, *M.* 2, 610). — Gelbe, monokline Tafeln. .: 115°. Leicht löslich in heißem Wassser und Alkohol, nicht in Aether.

ithylchininmethyljodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.C_2H_5J + H_2O$. *Darstellung.* Durch on $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Aethyljodid und Alkohol (CLAUS, MALLMANN). — Gold- , dünne Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter totaler Zersetzung bei 206—208°.

nethylchininäthyljodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J.CH_3J + H_2O$. *Darstellung.* Aus ljodid und CH_3J (CLAUS, MALLMANN). — Hellgelbe, dicke Prismen (aus Wasser). unter Zersetzung bei 157—160°.

lchinin $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O_2$ (CLAUS, BOTTLER, *B.* 14, 80). *Bildung.* Beim on salzsaurem Chinin mit o- oder p-Toluidin entstehen Tolylchinine, zunächst lifikation und bei längerem Kochen die β-Modifikation. Die α-Modifikationen in Aether löslich; die β-Modifikationen bilden gelbe bis braune Pulver, die t in Aether, aber in $CHCl_3$ und Alkohol lösen. Die Platinsalze aller vier Basen e, krystallinische Pulver von der Formel $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$.

ylchinin $C_{22}H_{26}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. *Bildung.* Aus Chinin und Essig- drid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 317; vrgl. BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 813). ende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und chwerer in Aether. Leicht löslich in verdünnten Säuren; die Lösungen in Essig- wefelsäure fluoresciren blau. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten und Essigsäure. Schmeckt sehr bitter. Linksdrehend. Verbindet sich mit Giebt mit Chlorwasser und NH_3 Chininreaktion. — $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ Dunkelgelber, amorpher, flockiger Niederschlag; schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $H_3O)N_2O_2$. $HCl.AuCl_3 + H_2O$. Gelber Niederschlag; wird allmählich krystallinisch (H.).

ionylchinin $C_{23}H_{28}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2$. *Darstellung.* Aus salzsaurem d Propionsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 358). — Große, sechsseitige, e Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 129°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol er, leicht in $CHCl_3$, sehr schwer in Wasser. Linksdrehend. Die alkoholische agirt stark alkalisch. — $C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger ag, der sich bald in dunkelorangefarbene Prismen umwandelt. — $C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2.HCl$. $2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Fast unlöslich

zoylchinin $C_{27}H_{28}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O_2$. *Darstellung.* Aus Chinin und lorid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 352). — Amorph; löslich in Säuren und daraus kalien fällbar. — $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4$.

trochinin $C_{20}H_{22}N_4O_6 + H_2O = C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man in, in kleinen Antheilen, in ein kaltgehaltenes Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und vefelsäure ein, lässt einige Zeit stehen, fällt dann mit Wasser und hierauf mit NH_3. rschlag wird mit Wasser und Aether gewaschen (PURDIE, *Soc.* 39, 470). — Amorph. 130° wasserfrei. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether. t Chlorwasser und NH_3 nicht die Chininreaktion. Die Salze sind amorph und eständig; sie werden schon durch Wasser zerlegt.

Chininsulfonsäure $C_{40}H_{46}N_2O_4.H_2SO_3$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Chinin in rauchender Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER). — $C_{40}H_{46}N_2O_4.SO_3Ba$ (bei 100°). Glasige Masse; in jedem Verhältniss in Wasser löslich.

Hydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinin mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 347). — Grünliches Harz. Erweicht bei 35° und ist bei 100° geschmolzen. Löslich in Alkohol und Aether. Hält bei 100° $1H_2O$, bei 140° $\frac{1}{2}H_2O$ und ist bei 150° wasserfrei ($C_{20}H_{26}N_2O_3$). Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die Chininreaktion. Die Salze sind löslicher als die des Chinins. Das Sulfat krystallisirt schwierig. — $C_{20}H_{26}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°).

Apochinin $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylchlorid, bei 6—10 stündigem Erhitzen von je 2 g salzsaurem Chinin mit 10 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140—150° (HESSE, *A.* 205, 323). — Amorphes Pulver. Schmilzt unter Bräunung bei 160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, etwas in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich gut in Alkalien. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 eine schwach grünlichgelbe Färbung. Schmeckt bitter. Linksdrehend; für die Lösung des wasserfreien Alkaloïds (p = 2) in Alkohol von 97 % ist $[\alpha]_D = -178,1°$. Reagirt alkalisch; die Salze sind meist amorph. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — Das neutrale Tartrat ist ein Oel, das sich leicht in kaltem Wasser löst.

Diacetylapochinin $C_{23}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Aus Apochinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; sehr wenig in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau. Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die Chininreaktion. Linksdrehend; bei 15° und p = 2 ist für die Lösung in Alkohol (von 97 %) $[\alpha]_D = -61°$. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrochlorapochinin $C_{19}H_{23}ClN_2O_2$. *Bildung.* Bei 6—10 stündigem Erhitzen von Chinin (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 284) oder Apochinin (HESSE, *A.* 205, 341) mit bei —17° gesättigter Salzsäure auf 140—150°. — Der Röhreninhalt wird mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und das auskrystallisirte salzsaure Hydrochlorapochinin durch NH_3 zerlegt. — Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; sehr wenig in Alkalien. Schmelzp.: 160° (H.). Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlorwasser und Ammoniak eine gelbe Färbung. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Reagirt alkalisch. Linksdrehend; für eine Lösung der (wasserfreien) Base (p = 2) in Alkohol (von 97 %) ist bei 15° $[\alpha]_D = -149,1°$ (H.). — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2.2HCl + 3H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in verdünnter Salzsäure. Verliert beim Trocknen im Vacuum $2H_2O$. Silberlösung schlägt aus dem Salze nur 2 Atome Chlor nieder. — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird.

Diacetylhydrochlorapochinin $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2$. *Darstellung.* Aus Hydrochlorapochinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und verdünnten Säuren, schwer in Aether. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich gut in Alkalien. Linksdrehend. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Essigsäure und Hydrochlorapochinin. — $C_{23}H_{27}ClN_2O_4.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, bei der Oxydation von Chinin mit $KMnO_4$ (KERNER, *Z.* 1869, 593; SKRAUP, *A.* 199, ...). $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 4O = CH_2O_2 + C_{19}H_{22}N_2O_4$. — *Darstellung.* Je 5 g bei 100° getrockneten Chininsulfates werden in 13 ccm einer 10 proc. Schwefelsäure bei 60—70° gelöst und die abgekühlte Lösung tropfenweise mit 138 ccm einer 4 proc. Chamäleonlösung versetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und demselben das Chitenin durch Auskochen mit Alkohol (von 30 %) entzogen (SKRAUP). — Prismen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt unter totaler Zersetzung bei 292°. Unlöslich in Aether, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in verdünnten Säuren und Kalilauge, schwerer in NH_3. Die alkoholische und schwefelsaure Lösung fluoresciren blau. Geschmacklos. Linksdrehend; in Alkohol (spec. Gew. = 0,958) und für p = 0,1093 ist $[\alpha]_D = -142,7°$ (S.). Giebt mit Chlorwasser und NH_3 die Chininreaktion. Schwache Base; verbindet sich auch mit Metalloxyden. — $C_{19}H_{22}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe, rhombische Blättchen; sehr schwer löslich in Wasser (S.). — $(C_{19}H_{22}N_2O_4)_3.2H_2SO_4 + 15H_2O$. Prismen (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol (S.). — $Ag.C_{19}H_{21}N_2O_4$. Wird durch Fällen einer schwach alkoholischen Chiteninlösung mit (4 Mol.) Silbernitrat und (4 Mol.) NH_3 in Fäden erhalten (S.).

Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chinin mit ... (SKRAUP, *B.* 12, 1106). — Prismen. — $Ag.C_{11}H_8NO_3$. Sehr schwer löslich.

Base $C_{10}H_9NO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Kali auf Chinin (BUTLEROW, WISCHNEGRADSKY, *Ж.* 11, 322). — Dickflüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 280°. Wenig löslich in Wasser. Die Lösung der Base und ihrer Salze fluoresciren blau. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus heißem Wasser). — Das in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Dioxalat ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich; — das ...rat ist sehr schwer löslich.

Conchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2H_2O$ (HESSE, *A.* 146, 357; 166, 232). *Vorkommen.* In den ächten Chinarinden (VAN HEIJNINGEN, *A.* 72, 302; PASTEUR, *J.* 1853, 472), namentlich in Cinchona pitayensis, auch in C. amygdalifolia, C. ovata. Eine auf Java cultivirte C. Calisaya enthielt 3,18% Conchinin (HESSE, *A.* 174, 338). — *Darstellung.* Conchinin findet sich in den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Chininsulfates. Werden diese Laugen mit Natron versetzt, so fällt „Chinidin" nieder, das man mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 genau neutralisirt und mit Seignettesalz ausgefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage verdünnt man mit Wasser und fällt durch KJ Jodwasserstoffconchinin (HESSE, *A.* 146, 358; vgl. DE VRIJ, HESSE, *A.* 166, 236). — Krystallisirt aus Alkohol mit $2^1/_2H_2O$ in verwitternden Prismen; aus Aether mit $2H_2O$ in Rhomboëdern und aus kochendem Wasser in zarten Blättchen mit $1^1/_2H_2O$ (HESSE, *B.* 10, 2154). Schmelzp.: 168° (H.). 1 Thl. Conchinin löst sich bei 15° in 2000 Thln. Wasser; bei 10° in 35 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,729); bei 20° in 22 Thln. Aether und in 26 Thln. Alkohol (von 80%) (H.); wenig löslich in CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. Rechtsdrehend; für die Lösung des Hydrates (mit $2^1/_2H_2O$) in Alkohol (von 97%) ist $[\alpha]_D = 236,77-3,01.p$ (HESSE, *A.* 174, 338; 182, 139; vrgl. OUDEMANS, *A.* 182, 48). Die Lösungen in verdünnter Schwefelsäure fluoresciren blau. Eine Lösung von Conchininsulfat in $CHCl_3$ fluorescirt, nach langem Stehen, grün (HESSE, *B.* 12, 425). Giebt mit Chlor und NH_3 die Chininreaktion. Wandelt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° oder mit Glycerin auf 180° in Chinicin um. Liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure erst Apoconchinin und dann Hydrochlorapoconchinin. Verhält sich gegen Chromsäure wie Chinin. Verbindet sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163). — Conchininsulfat wirkt ebenso fiebertreibend wie Chinin, ohne gleichzeitig, wie dieses, narkotische Wirkungen hervorzurufen (MACCHIAVELLI, *J.* 1875, 772).

Salze: HESSE, *A.* 146, 362; STENHOUSE, *A.* 129, 15. — Drehungsvermögen der Salze: OUDEMANS, *A.* 182, 53. Co = $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

$Co.HCl + H_2O$. Lange, asbestartige Prismen; leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser; löslich in 62,5 Thln. Wasser bei 10° (H.). Drehungsvermögen für die Lösung in Alkohol (von 97%): $[\alpha]_D = 212-2,562.p$ (HESSE, *A.* 176, 225); — $Co.2HCl + H_2O$. Prismen; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, Salzsäure und Chloroform (HESSE, *A.* 174, 341). In wässriger Lösung und für p = 2 ist $[\alpha]_D = 250,33°$ (HESSE, *A.* 176, 225; vgl. *A.* 182, 142). — $Co.2HCl.ZnCl_2$. Krystallkörner; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure (ST.). Geht bei wiederholtem Umkrystallisiren über in $(Co.HCl)_2.ZnCl_2$ — hexagonale Tafeln und Prismen. — $(Co.2HCl)_2.HgCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol (ST.). — $Co.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Eigelber Niederschlag, fast unlöslich in Wasser; scheidet sich aus der Lösung in kochender, verdünnter Salzsäure krystallinisch aus (ST., H.); — $(Co.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene, glänzende Nadeln (HESSE, *A.* 207, 309). — $Co.2HCl.AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag; schmilzt bei 115° (ST.). — Co.HBr. Löslich in 200 Thln. Wasser von 14° (DE VRIJ, *J.* 1857, 404). — Co.HJ. Krystallpulver; scheidet sich aus verdünnten Lösungen in Blättern ab. Löslich bei 15° in 1250 Thln. Wasser (DE VRIJ), bei 10° in 1270 Thln. (H.). — $Co.2HJ + 3H_2O$. Große, goldglänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (H.); bei 15° in 90 Thln. Wasser (DE VRIJ). — $Co.HNO_3$. Kurze, dicke Prismen. Löslich in 85 Thln. Wasser bei 15° (H.). — $Co.AgNO_3$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (ST.).

$Co_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Kurze, glasglänzende Prismen. Löslich in 415 Thln. Wasser bei 10° (H.). — $Co_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen; leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether; löslich bei 10° in 108 Thln. Wasser (H.); löslich in 98—100 Thln. Wasser von 15° (KERNER, *F.* 1, 153); sehr leicht in $CHCl_3$ (HESSE, *A.* 176, 227). Drehungsvermögen in Chloroform bei p = 3, $[\alpha]_D$ = 184,17° (HESSE; vgl. *A.* 182, 141). — Prüfung auf Reinheit (HESSE, *A.* 176, 322 und 325; *B.* 11, 1164). $^1/_2$ g Conchininsulfat wird in 10 ccm Wasser bei 60° gelöst und zur Lösung $^1/_2$ g KJ gefügt. Nach 1 Stunde filtrirt man und giebt zum Filtrat NH_3. Bei Abwesenheit von Beimengungen bleibt das Filtrat klar. — 1 g des Sulfates muss sich in 7 ccm eines Gemisches von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) klar lösen. — $Co.H_2SO_4 + 4H_2O$. Lange, asbestartige Prismen: löslich in 8,7 Thln. Wasser bei 10° (H.). — $Co_4.H_2SO_4.2HJ.J_4$. Lange, granatrothe Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 356; vgl. HERAPATH, J. 1858, 385). — $Co_4.3H_2SO_4.2HJ.J_8$. Olivenbraune, rhombische Blätter oder kleine, abgeplattete Prismen. Ziemlich

10° (H.).

Methylconchininjodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$. Glänzende Nadeln (90, 221). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.J_2$. Braune, diamantglänzende Blätter. S (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 153).

Aethylconchinin (STENHOUSE, *A.* 129, 20). *Bildung.* Das C_2H_5J entsteht leicht durch Vereinigung von Conchinin mit Aethyljo oxyd wird daraus das freie Aethylconchinin erhalten, das stark alk anzieht und sehr bitter schmeckt. Nach HOWARD (*Soc.* 26, 1183) hi und ist rechtsdrehend. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl + H_2O$ (H.). — $C_{20}H_{24}N_2$ Blassgelbes Pulver, fast unlöslich in Wasser. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$. Lange, s fast unlöslich in kaltem Wasser. — $2(C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J).H_2SO_4.J_4$. Du Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 364).

Acetylconchinin $C_{22}H_{26}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. *Bildun* und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 318). — Amorph Acetylchinin, ist nur in Aether leichter löslich und linksdrehend. Alkohol (von 97%) und p = 2 ist bei 15° $[\alpha]_D = +127,6°$. — $C_{22}H_{26}N_2O_3$ Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $C_{22}H_{26}H_2O_3$(Gelber, amorpher Niederschlag.

Apoconchinin $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, nebe 6—10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Conchininsulfat mit 6 Thln. S = 1,125) auf 140—150° (HESSE, *A.* 205, 326). — Amorphes Pulver; Krystallwasser und schmilzt dann bei 137°. Leicht löslich in Alkohol alkalisch. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Giebt, in al mit Chlor und NH_3 eine deutlich grüne Färbung. Rechtsdrehend; Alkohol (von 97%) und bei p = 2 (wasserfreier Base) ist $[\alpha]_D = 155$ Salz krystallisirt in Nadeln. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber Niederschlag.

Diacetylapoconchinin $C_{23}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. *B* conchinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Harz; S schwefelsaure Lösung fluorescirt blau. Giebt, in alkoholischer Lösu NH_3 eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Für die Lösung in Alko p = 2 ist $[\alpha]_D = +40,4°$. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, der bald krystallinisch wird.

Hydrochlorapoconchinin $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* hitzen von Conchinin oder Apoconchinin mit bei — 17° gesättigter Sal (HESSE). Durch Vermischen des Röhreninhaltes mit etwas Wasse salzsaure Salz ab, das man durch NH_3 zerlegt. — Flockiger Nieders aus kochendem Wasser krystallinisch (?) ab. Verliert bei 100° das

nchininsulfat (HESSE, *A.* 178, 245) mit etwas Schwefelsäure auf 120—130°; ebenso beim Schmelzen der Disulfate dieser Basen. Beim Erhitzen von Chinin oder Conchinin mit Glycerin auf 180°—210° (HESSE, *A.* 166, 277). — *Darstellung.* Man erhitzt Chinindisulfat zum Schmelzen, löst die Schmelze in Wasser und fällt mit NH_3. Man löst den Niederschlag in Aether, fügt zur Lösung Oxalsäure und neutralisirt die oxalsaure Lösung genau mit NH_3. Das ausgefällte Chinicinoxalat krystallisirt man aus $CHCl_3$ und dann aus Alkohol (von 97%) um (HESSE, *A.* 178, 245). — Gelbliches Oel, das bei längerem Stehen im Exsiccator fest wird. Schmelzp: 60°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Frisch gefällt löst sich Chinicin in Ammoniaksalzen. Wird bei 100° rothbraun, ohne an Gewicht zu verlieren. Schmeckt bitter; reagirt in alkoholischer Lösung alkalisch und zieht CO_2 an. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlorwasser und NH_3 eine weniger starke Grünfärbung als Chinin und Conchinin. In schwach salzsaurer Lösung wird durch Chlorkalk ein weißer, amorpher Niederschlag gefällt, der sich mit NH_3 grün färbt. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Rechtsdrehend; für die Lösung in HCl und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +44,1°$ (H.).

Salze: HESSE, *A.* 178, 248. Ch = $C_{20}H_{24}N_2O_2$. — $Ch.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelorangegelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. — $ChJ.H + H_2O$. Gelbliche Nadeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Schmilzt unter 100°. — $Ch_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Prismen (aus Alkohol von 97%). Sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol. — Neutrales Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + 9H_2O$ (HOWARD). Kleine Prismen (aus $CHCl_3$) oder lange Nadeln (aus Alkohol). Verliert im Vacuum $7H_2O$ (HOWARD). Löst sich bei 16° in 257 Thln. Wasser; leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kochendem Chloroform und in einem kalten Gemisch von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%). Für die Lösung in diesem Gemisch ist $[\alpha]_D = + 20,68—1,14.p.$ (HESSE). Backt bei 95° zusammen, verliert das Krystallwasser, wird dann fest und schmilzt endlich bei 149° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. — Ditartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_6 + 6H_2O$ (HOWARD). Nadeln; schmilzt bei 100°. Verliert bei 80° $4H_2O$. — Rhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2.CNHS + {}^1/_2H_2O$. Lange Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol; unlöslich in Rhodankaliumlösung.

4. **Homochinin** $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *Vorkommen.* In der China cuprea (aus Buccarramanga, Provinz Santander) (HOWARD, HODGKIN, *Soc.* 41, 66; HESSE, *B.* 15, 857). — Krystallisirt aus wasserhaltigem Aether mit $1H_2O$ in Blättchen und mit $2H_2O$ in platten Prismen. Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in $CHCl_3$. 100 ccm Alkohol (von 90%) lösen bei 12° 7,64 g; 100 Thle. Aether (alkoholfrei) lösen bei 12° 0,57 g. Linksdrehend. Die Lösung in Schwefelsäure fluorescirt blau. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 die Chininreaktion. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. — Gelber, krystallinischer Niederschlag (HESSE). — $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte ${}^1/_4$ Thl. und bei 100° 1 Thl. Salz. Wenig löslich in starkem Alkohol (HOWARD, HODGKIN). — Das neutrale Tartrat bildet, in kaltem Wasser schwer lösliche, Nadeln.

5. **Hydroconchinin** (Hydrochinidin) $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich im krystallisirten Conchinin des Handels und wird daraus abgeschieden, durch Behandeln des Conchinins mit Chamäleonlösung, in stets sauer gehaltener Lösung (FORST, BÖHRINGER, *B.* 14, 1955; 15, 520; HESSE, *B.* 15, 855). — Dünne, prismatische Nadeln (aus Weingeist), dicke Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 166—167°. Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Weingeist. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die Lösung in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau, die Lösung in verdünnter Salzsäure fluorescirt nicht. Wird von saurer Chamäleonlösung nicht angegriffen. Rechtsdrehend, etwa wie Conchinin. Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak Chininreaktion. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und H_2SO_4 Chininsäure. — Hc = $C_{20}H_{26}N_2O_2$. — $Hc.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Kurze, orangefarbene Nadeln. — Hc.HJ. Breite Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $(Hc)_2.H_2SO_4 + 12H_2O$. Dicke, flächenreiche Krystalle. — Das neutrale Tartrat ist in Wasser leicht löslich, das saure Tartrat schwerer.

6. **Cinchonin** $C_{19}H_{22}N_2O$. *Vorkommen.* Begleitet das Chinin in den Chinarinden, namentlich in der Huanocorinde. Die früher von REGNAULT (*A.* 26, 15) vorgeschlagene und allgemein angenommene Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ ist durch SKRAUP (*A.* 197, 353) und HESSE (*A.* 205, 211) widerlegt worden. — *Darstellung.* Das Cinchonin findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Chinins. Diese werden durch Natron gefällt, der Niederschlag in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst, das auskrystallisirte Cinchonin an H_2SO_4 gebunden und das neutrale Sulfat aus kochendem Wasser umkrystallisirt (HESSE *A.* 122, 227). — Wird aus der wässrigen Lösung seiner Salze durch NH_3 in Flocken niedergeschlagen, die bald krystallinisch werden. Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen (SCHABUS *J.* 1854, 509), nach SCHWABE (*J.* 1860, 363) in rhombischen Prismen. Schmilzt bei raschem *Erhitzen bei 248—252°, bei langsamem* Erhitzen bei 236° (HESSE A. 205, 213); Schmelzp.:

260° (cor. 268,8°) (SKRAUP). Sublimirt zum Theil unzersetzt; namentlich beim Er im Wasserstoff- oder Ammoniakstrome sublimirt es in langen, glänzenden Prismen SIWETZ *A.* 77, 49). Löst sich (nach HESSE) bei 10° in 3810 Thln. und bei 20° in 36 Wasser, wenig mehr in kochendem; bei 10° in 140 Thln. und bei 20° in 125, Alkohol (spec. Gew. = 0,852); bei 10° in 371 Thln. Aether (spec. Gew. = 100 Thle. $CHCl_3$ lösen 0,28 Thle.; alkoholhaltiges Chloroform löst mehr (OUDEM 166, 75). 100 Thle. einer Mischung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (v lösen bei 15° 5,85 Thle. und 100 Thle. einer Mischung von 2 Vol. $CHCl_3$ und Alkohol (von 90%) lösen bei 15° 6,20 Thle. Cinchonin (HESSE, *A.* 176, 204). drehend; bei p = 1 ist für die Lösung in Alkohol (von 95%) $[\alpha]_D = + 226,48°$ (E 166, 258), in Alkohol von 97% = 226,13° (HESSE, *A.* 182, 143), in absolutem = 223,3° (OUDEMANS, *A.* 182, 44). Das Drehungsvermögen in Chloroform nimmt Concentration rasch ab (OUDEMANS). — Cinchonin giebt mit Chlorwasser und N grüne Färbung, seine sauren Lösungen fluoresciren nicht. Beim Kochen von mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen eine Base $C_{19}H_{16}N_2O_5$, Cinch $C_{10}H_7NO_2$ (Chinolincarbonsäure), und dann Chinolsäure $C_9H_6N_2O_6$ (s. Chinolin meronsäure (Pyridindicarbonsäure) und α-Pyridintricarbonsäure (WEIDEL, *A.* 173 CrO_3 entstehen Chinolincarbonsäure, CO_2 und etwas Ameisensäure (SKRAUP, *A.* Mit $KMnO_4$ entstehen Cinchotin, Cinchotenin, Ameisensäure (SKRAUP, *A.* 197, 381) carbonsäure und Cinchoninsäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ in alkalisch werden 41,2% des Stickstoffes als NH_3; 20% des Kohlenstoffes als Oxalsäure un Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (HOOGEWERFF, VAN DORP *A.* 205, 90). Bei der Oxyda $KMnO_4$, in saurer Lösung, entsteht Cinchotenin; mit PbO_2 und H_2SO_4 wird Cinc bildet. — Chlor und Brom wirken in der Kälte substituirend. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entstehen CO_2, NH_4Br, C_2Br_6 und ein schwer löslicher Körper anthracen $C_{14}Br_{10}$?), der in gelben Blättchen sublimirt (FILETI, *B.* 12, 424). Be dation mit Kupferoxyd und Kali entsteht reines Chinolin und ein lösliches Harz, d Oxydation eine Pyridindicarbonsäure liefert (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2318). hitzen von Cinchonin mit etwas Wasser und Schwefelsäure auf 130° oder beim von Cinchonindisulfat geht Cinchonin in das isomere Cinchonicin über. Rauchend säure erzeugt Cinchoninsulfonsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° en Apocinchonin, dann Diapocinchonin und zuletzt Hydrochlorapocinchonin. Eb HBr. Zerfällt beim Behandeln mit Kali in Chinolin und einen festen Körper sich bei weiterer Einwirkung eine flüssige Base C_7H_9N (Lutidin?) abspaltet entstehen Essigsäure und Buttersäure (BUTLEROW, WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 10, der Destillation von Cinchonin mit festem Kali entstehen Pyrrol und Basen $C_nH_{2n-5}N$ (Pyridinreihe) und $C_nH_{2n-11}N$ (Chinolinreihe) (WILLIAMS *J.* 1855, 548 NER (*Bl.* 35, 296) erhielt bei dieser Reaktion Lutidin, 2 Collidine, Parvolin un Methylamin, aber weder Pyrrol, noch Pyridin oder Pikolin. Verhalten des beim Glühen mit Zinkstaub: FILETI, *G.* 11, 20.

Im Cinchonin ist wahrscheinlich eine Hydroxylgruppe enthalten. Du chloride kann leicht ein Wasserstoffatom durch Säureradikale vertreten werden einem Gemenge von PCl_5 und $POCl_3$ entsteht Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$, $C_{19}H_{20}N_2$ (S. 1920). Mit Natriumamalgam liefert Cinchonin Dihydrodicinchonin und chonin. Cinchoninsalze verbinden sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163). vermögen des Cinchonins und der Cinchoninsalze: HESSE, *A.* 166, 253; 176, 143; OUDEMANS, *A.* 182, 55.

Salze: HESSE, *A.* 122, 231. $Ci = C_{19}H_{22}N_2O$. — $Ci.2HFl + \frac{1}{2}H_2O$. Vierse bische Säulen aus wässrigem Alkohol) (ELDERHORST, *A.* 74, 80). — $Ci.HCl + 2H$ bische Krystalle; löslich in 1 Thl. kaltem und in $\frac{1}{5}$ Thl. siedendem Alkohol; in 22 T und in 3,2 Thln. heißem Wasser, in 550 Thln. Aether (SCHWABE, *J.* 1860, 363). 10° in 24 Thln. Wasser; bei 16° in 1,3 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,85) und in Aether (spec. Gew. = 0,7305) (HESSE). Spec. Gew. = 1,2342 (H.). Drehungsvermögen Lösung: $[\alpha]_D = + 165,5 - 2,425$ p (HESSE, *A.* 176, 230); in wässriger Lösung + 2 M $[\alpha]_D = + 214 - 1,72$ p (HESSE, *A.* 182, 145; vrgl. HESSE, *A.* 166, 258; 176, 229; Ou 182, 55). — $(Ci.2HCl)_2.ZnCl_2 + 2H_2O$. Feine Körner. — $(Ci.3HCl)_2.ZnCl_2 + H_2O$. Säulen (GRÄFINGHOFF *Z.* 1865, 600). — $Ci.2HCl.HgCl_2$. Kleine Nadeln, fast kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (HINTERBERGER, *A.* 77, 202). — Ci. Blassgelbe Prismen (HESSE). — Aus einer wässrigen Lösung von salzsaurem Cinchonin neutrales Platinchlorid ein gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der wesentlich au $PtCl_4 + 2H_2O$ besteht. Durch Fällen mit Na_2PtCl_6 wird dieses Salz wasserfrei, a Niederschlag erhalten, der sich rasch in kleine, orangefarbene Krystalle umwandelt (HE 310). Enthält die Cinchoninlösung aber freie Salzsäure (3 Mol. auf 1 Mol. Cinchon steht das Salz $Ci.2HCl.PtCl_4 + H_2O$ (HESSE, *A.* 205, 214). Dieses Salz ist wasser

bildet rhombische, orangerothe Krystalle (HAHN, *J.* 1858, 372). Löslich in 500 Thln. siedenden Wassers, unlöslich in Alkohol (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 218). — $Ci.2HCl.AuCl_3$. Hellgelbes Pulver, schmilzt bei etwas über 100° (HESSE, *A.* 135, 338). — $Ci.HClO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen (SERULLAS, *A. ch.* [2] 45, 278). — $Ci.2HClO_4 + H_2O$. Stark glänzende, rhombische Tafeln (BÖDECKER, DAUBER, *A.* 71, 59, 66). Zeigt blauen und gelben Dichroïsmus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 160°. — $Ci.2HBr$. Rohmboëdrische Krystalle, löslich in Alkohol und sehr leicht in Wasser (LATOUR, *J.* 1870, 834). — $Ci.HJ + H_2O$ (REGNAULT, *A.* 26, 16). Monokline (?) Krystalle (HESSE). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHWABE). — $Ci.2HJ + H_2O$. Goldgelbe Blättchen (HESSE, *A.* 135, 338). — $Ci.HJ.J_2$. Rothbrauner Niederschlag; krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen Nadeln. Leicht löslich in heißem Benzol (BAUER, *J.* 1874, 861). Hält $1H_2O$ und bildet rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90—92°; leicht löslich in heißem Alkohol. Charakteristisches Salz (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 147). — $Ci.HCl.3HJ.J_4$. Rektanguläre, glänzende, braune Prismen. Schmelzp.: 96—97°. Aeußerst leicht löslich in Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* (2) 15, 82). — $Ci.HJ.J + 2H_2O$. Safrangelbe Krystallblätter (BAUER). — $Ci.HJ.HgJ_2$ (?) (GROVES, *J.*, 1858, 363). — $Ci.2HJ.HgJ_2$. (CAILLOT, *Berz. Jahresb.* 10, 193). — $Ci.2HJ.HgCy_2$ (?) (CAILLOT). — $Ci.HJO_3$. Lange, seidenartige Fasern. Verpufft heftig bei 120° (REGNAULT, *A.* 26, 35). — $Ci.HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Krystalle; löslich in 26,4 Thln. Wasser bei 12° (HESSE). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Rechtsdrehend (OUDEMANS).

$Ci_2.H_2S_2O_6 + 2H_2O$. Rhombische Prismen; 1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 16° in 157 Thln. Wasser (HESSE). Hält $1H_2O$ und löst sich in 205 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — $Ci_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhombische (SCHWABE), monokline Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 509). Löslich bei 13° in 65,5 Thln. Wasser und bei 11° in 5,8 Thln. Alkohol (von 80%) HESSE). Löslich in 14 Thln. heißen Wassers; in 1,5 Thln. heißen Alkohols (von 80%) (SCHWABE). Drehungsvermögen: in wässriger Lösung = + 170,3 — 0,855.p, in Alkohol von 97% = + 193,29 — 0,374.p (HESSE, *A.* 176, 231; vrgl. *A.* 166, 258; 182, 144; OUDEMANS). — $Ci.H_2SO_4 + 4H_2O$. Rhombenoktaëder; löslich bei 14° in 0,46 Thln. Wasser und in 0,9 Thln. Alkohol (vom spec. Gew. = 0,85) (BAUP, *Berz. Jahresb.* 5, 242). — $8Ci.6H_2SO_4.6HJ.J_{10} + 12H_2O$. Undeutliche, braune Warzen. Schmelzp.: 140—145°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, äußerst leicht in heißem, wird aber hierbei zersetzt (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 365). — $4Ci.2H_2SO_4.4HJ.J_{10}$. Dünne, braune Blätter oder dickere, fast schwarze, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in siedendem Weingeist (JÖRGENSEN); — $2Ci.H_2SO_4.2HJ.J_6$. Schwarze Prismen; ziemlich leicht löslich in heißem Weingeist (J.). — $2Ci.H_2SeO_4.HJ.J_6$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 69). — $Ci_2.H_2Cr_2O_7$. Kleine, ockergelbe Prismen (HESSE). Löslich in 80 Thln. siedenden Wassers (ANDRÉ *J.* 1862, 375). Zersetzt sich im feuchten Zustande leicht am Lichte und ebenso in der Wärme. — $Ci_2.H_3PO_4 + 12H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE). — $Ci_2.H_3AsO_4 + 12H_2O$. Lange Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE).

Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen; 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 10° in 104 Thln. Wasser. Drehungsvermögen: OUDEMANS; in der Lösung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) ist $[\alpha]_D = +165,46 - 0,763.$ p (HESSE, *A.* 176, 232). — $(C_{19}H_{22}N_2O)_4.2C_2H_2O_4.4J.J_{10}$. Schwarze, glänzende, rhombische (?) Prismen und Blätter (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 74). — Succinat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_4$. Krystallisirt mit $1H_2O$ in großen Krystallen und mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in langen Nadeln (HESSE). — Roccellat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_{17}H_{32}O_4$ (?) (HESSE). — Malat. Das Salz der inaktiven Aepfelsäure (aus Fumarsäure und Wasser) schmilzt bei 135—140°; $[\alpha]_D = +141—145°$ (A. PICTET, *B.* 14, 2649). — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln (ARPPE, *J.* 1851, 467). 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 33 Thln. Wasser bei 16° (HESSE). — Antimonoxydtartrat: HESSE. — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 419). Löslich in 101 Thl. Wasser bei 16° (HESSE), leicht in Alkohol. — Linksweinsaures Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$. Feine Nadeln; sehr wenig löslich in Wasser; löslich in 338 Thln. absoluten Alkohols bei 19° (PASTEUR). — Citrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_3.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Lange Prismen; 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 48,1 Thln. Wasser bei 12° (HESSE). — Dicitrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Kleine Prismen, löslich in 55,8 Thln. Wasser bei 15° (HESSE). — $C_{19}H_{22}N_2O.4HCy.FeCy_2 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend (DOLLFUS, *A.* 65, 226). — $C_{19}H_{22}N_2O.3HCy.FeCy_3 + 2H_2O$ (bei 100°). Citronengelbe Spieße (DOLLFUS). — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCy)_2.PtCy_2$. Farblose Nädelchen; löslich in Alkohol, schwer in Aether (MARTIUS, *A.* 117, 376). — $C_{19}H_{22}N_2O.HCNS$. Glänzende Nadeln (DOLLFUS). — Harnsaures Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.C_5H_4N_4O_3 + 4H_2O$. Lange Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser (ELDERHORST, *A.* 74, 81). — Pikrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.[C_6H_2(NO_2)_3O]_3$. Gelber Niederschlag (HESSE). — Benzoat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_2$. Kleine Prismen, löslich in 163 Thln. Wasser von 15° (HESSE).

Methylcinchonin (CLAUS, MÜLLER, *B.* 13, 2290). *Bildung.* Cinchonin verbindet sich lebhaft *mit* CH_3J (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 219) und noch leichter mit CH_3Br zu $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$. — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$. Niederschlag (STAHLSCHMIDT). —

Darstellung. Aus Cinchonin und 2 Mol. CH_3J bei 150° (CL., M.). - Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Hält $1 H_2O$ (?). In Wasse schwerer löslich als $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Entsteht auch beim Kochen von (Alkohol und $CH_3.J$.

Methylcinchoninmethyljodid $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.CH_3J$. *Dars* cinchonin und CH_3J (CL., M.). — Glatte Nadeln, schmilzt unter Brä Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Aethylcinchonin (CLAUS, KEMPERDICK, *B.* 13, 2286; HOWAR $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl + H_2O$. Linksdrehend (H.). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl.HC$ farbener, krystallinischer Niederschlag; sehr schwer löslich in kochendem *J. pr.* [2] 3, 152). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$. Rechtsdrehend (H.). — C_{19}I *stellung.* Durch Kochen von Cinchonin mit Alkohol und (1 Mol.) C_2H_5 glänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 260° unter starkem Aufschw $C_2H_5J.J_2$. Dunkelbraune Prismen. Schmelzp.: 141—142° (JÖRGENSEN).

Durch Kochen des Jodids $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ mit Kalilauge er cinchonin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$, das sich ölig abscheidet und erst nach anfängt Krystalle abzuscheiden, die bei 49—50° schmelzen. Verbin zu syrupförmigen, äuſserst löslichen Salzen (CL., K.). — $C_{19}H_{21}(C_2$ $2H_2O$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag.

Diäthylcinchonin $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5J)_2 + H_2O$. *Darstellung.* 2 Mol. C_2H_5J bei 150° (CL., K.). — Groſse, tief dunkelgelbe, prismati leicht löslich in heiſsem Wasser, in Alkohol schwerer als $C_{19}H_{22}N_2$(264°, unter Zersetzung, zu schmelzen an. Durch Alkalien wird, lan rascher beim Kochen, eine jodfreie Base abgeschieden, die ein rot leicht lösliches Harz bildet. — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5Br)_2$ — siehe Dihydrod

Aethylcinchoninäthyljodid $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.C_2H_5J$. *Bil* cinchonin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$ und C_2H_5J bei 100° (CL., K.). — F Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 242°. Giebt beim Koche Wasser lösliche, in Aether unlösliche Base. — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br.C_2H$ $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ und C_2H_5Br (CLAUS, MÜLLER, *B.* 13, 2294). — Krysta

Benzylcinchonin (CLAUS, TREUPEL, *B.* 13, 2294). **Chlorid** $C_{19}H$ *dung.* Entsteht, neben salzsaurem Cinchonin und einem tief dunkelr Kochen von Cinchonin mit Benzylchlorid und Alkohol. — Glänzende Na Rothfärbung bei 248°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in hei Behandelt man das Salz mit Silberoxyd, so erhält man das freie Benzyl $C_7H_7(OH)$, welches mit HCl wieder das ursprüngliche Chlorid $C_{19}H$ — Das aus der Base dargestellte Carbonat bildet kleine Nadeln, die b $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl.HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

$C_{31}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Krystallaggregate. — $C_{31}H_{24}N_2O_2.2HCl.2AuCl_3 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Benzoylcinchonin $C_{26}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_7H_5O)N_2O$. *Bildung.* Aus Cinchonin und Benzoylchlorid (Schützenberger, *A.* 108, 351). — Amorph. Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren zu leicht löslichen Salzen. — $C_{26}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 140°).

Cinchoninsulfonsäure $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Cinchonin in rauchender Schwefelsäure (Schützenberger). — Fest, amorph; in Wasser in jedem Verhältniss löslich. — $(C_{38}H_{43}N_4SO_5)_2.Ba$.

Dichlorcinchonin $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme, concentrirte Lösung von salzsaurem Cinchonin fällt salzsaures Dichlorinchonin aus (Laurent, *J.* 1847/48, 618). — Das freie Dichlorcinchonin krystallisirt und liefert bei der Destillation mit Kali chlorfreies Chinolin. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HCl$. Isomorph mit salzsaurem Cinchonin; löslich in 50 Thln. Alkohol. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Blassgelbes Pulver. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HBr$. Schwer löslich. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.HCl.6Cl$ (?). *Darstellung.* Durch Aussetzen an die Sonne einer mit Chlor gesättigten Lösung von 15 g Cinchonin in 4 Litern salzsäurehaltigen Wassers (Fileti, *B.* 12, 423). — Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leichter in Eisessig.

Bromcinchonin $C_{19}H_{21}BrN_2O$. *Bildung.* Durch Behandeln einer salzsauren Cinchoninlösung mit Brom entstehen in Alkohol lösliche Salze des Bromcinchonins und in Alkohol unlösliche Salze des Anderthalbbromcinchonins $C_{38}H_{41}Br_3N_4O_2$ (?) (Laurent). — Monobromcinchonin wird nach A. Kopp (*J.* 1876, 822) dargestellt durch Eintragen einer alkoholischen Bromlösung in eine Lösung von salzsaurem Cinchonin in verdünntem Alkohol. — Krystalle. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (?) über, das in Prismen krystallisirt, bei 205° schmilzt und sich leicht in Alkohol, weniger in Aether löst (Kopp).

Dibromcinchonin $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$. *Darstellung.* Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf salzsaures Cinchonin (Laurent, *J.* 1849, 376; vrgl. Kopp). — Perlmutterglänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Bleibt die Lösung einige Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich das Hydrat $C_{19}H_{20}Br_2N_2O.H_2O$ in rektangulären Oktaëdern ab. Liefert mit Kali oder Silberoxyd Oxycinchonin; nach Kopp (*J.* 1874, 822) Dioxycinchonin. — $C_{19}H_{20}Br_2N_2O.2HCl$. Isomorph mit $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HBr$.

Dihydrodicinchonin $(C_{19}H_{23}N_2O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrocinchonin, beim Behandeln einer essigsauren (oder schwefelsauren) Cinchoninlösung mit Natriumamalgam (Zorn, *J. pr.* [2] 8, 293) oder auch, aber weniger vortheilhaft, mit Zn und H_2SO_4 (Skraup, *B.* 11, 312; vrgl. Schützenberger, *A.* 108, 348; Howard, *Soc.* 26, 1179). — *Darstellung.* Die bei der Reduktion abgeschiedene Oelschicht wird in alkoholhaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, wobei Dihydrodicinchonin zurückbleibt (Zorn). — Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 257—258° (Skraup). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $C_{38}H_{46}N_4O_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln (Z.).

Beim Erhitzen von Dihydrodicinchonin mit Aethylbromid auf 100° entstehen, nach Zorn, ein rother Farbstoff und das Cinchoninadditionsprodukt $C_{19}H_{22}N_2O.(C_2H_5Br)_2$, welches aus Wasser in Rhomboëdern krystallisirt, sich sehr leicht in Wasser, aber fast gar nicht in Alkohol löst.

Hydrocinchonin $C_{19}H_{24}N_2O$. *Bildung.* Siehe Dihydrodicinchonin. Entsteht nicht durch Behandeln von Dihydrodicinchonin mit Wasserstoff (Skraup). — *Darstellung.* Man versetzt eine essigsaure Lösung von Cinchonin mit Alkohol, erhitzt und trägt Natriumamalgam ein. Es muss genügend Alkohol vorhanden sein, so dass das freiwerdende Cinchonin gelöst bleibt. Man fällt mit Wasser und entzieht dem Oele das Hydrocinchonin durch Aether (Zorn). — Feste, amorphe Masse; scheidet sich beim Fällen der verdünnten, salzsauren Lösung mit Kali und Stehenlassen zuweilen in dicken Tafeln aus (Skraup). Ist eine stärkere Base als Cinchonin, liefert aber nur amorphe Salze.

Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydrocinchonin entsteht **Hexachlorhydrocinchonin** $C_{19}H_{18}Cl_6N_2O + \frac{1}{2}H_2O$, das aus der Lösung durch Wasser gefällt werden kann, während Tetrachlordispolin $C_{11}H_7Cl_4N$ gelöst bleibt (Zorn). Das Hexachlorhydrocinchonin ist gelb, amorph, löst sich leicht in Alkohol und conc. Säuren, aber nicht in Wasser und Aether.

Versetzt man eine Lösung von Hydrocinchonin in schwacher Salpetersäure allmählich mit rauchender Salpetersäure, so entsteht **Tetranitrohydrocinchonin** $C_{19}H_{20}(NO_2)_4N_2O$, das aus der Lösung durch Wasser gefällt werden kann. Es ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich nicht in Alkohol, Aether und Benzol, wohl aber in conc. Säuren löst (Zorn).

Mit Aethylbromid verbindet sich Hydrocinchonin bei 100° zu einer in Was lichen amorphen Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O.(C_2H_5Br)_2$ (?), aus welcher durch N freie Base ausgefällt wird. Diese vereinigt sich bei 100° mit Aethylbromid amorphen Verbindung $C_{19}H_{22}(C_2H_5)_2N_2O.(C_2H_5Br)_2$ (?), welche von rauchender Sa säure in das Derivat $C_{19}H_{18}(C_2H_5)_2(NO_2)_4N_2O.(C_2H_5Br)_2$ übergeführt wird (ZORN).

Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisch 1 Thl. wasserfreiem, salzsaurem Cinchonin und 2 Thln. PCl_5 mit 18—21 Thln. (KÖNIGS, *B.* 13, 286). $C_{19}H_{22}N_2O + PCl_5 = C_{19}H_{21}N_2Cl + POCl_3 + HCl$. Das P wird in Eiswasser gegossen und die Lösung mit NH_3 partiell gefällt. Ein fi Harz aus und später das Chlorid. — Breite Nadeln (aus wässrigem Alkohol; rhom Prismen. Schmelzp.: 72° (KÖNIGS, *B.* 14, 1854). Leicht löslich in Alkohol, Aether, I CS_2, $CHCl_3$; wenig in kochendem Wasser. Liefert beim Kochen mit alkohol Kali Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ (KÖNIGS, *B.* 14, 103).

Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Cinchoninchlorid $C_{19}H$ mit alkoholischem Kali (KÖNIGS, *B.* 14, 1854). — Blättchen (rhombische Krysta Ligroïn). Schmelzp.: 123—125°. Verflüchtigt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, un Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220° in Apocinchen $C_{18}H_{17}N$ und Methylchlorid.

Apocinchen $C_{18}H_{17}NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinchen mit con säure auf 220° (KÖNIGS, *B.* 14, 1855). $C_{19}H_{20}N_2 + H_2O = C_{18}H_{17}NO + NH_3$ Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 209—210°. Verflüchtigt sich, bei vorsicht hitzen, unzersetzt. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Cincho CO_2, wenig Essigsäure u. a. Säuren. Löslich in Säuren und Alkalien; wird alkalischen Lösung durch CO_2 gefällt. Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxyap Die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt. — Das salzsaure krystallinisch und ziemlich schwer löslich in Wasser.

Oxyapocinchen $C_{18}H_{17}NO_2$. *Bildung.* Bei energischem Schmelzen cinchen mit wasserfreiem Kali (KÖNIGS, *B.* 14, 1858). — Krystalle (aus Schmelzp.: 267°. Sublimirt unzersetzt. Kaum löslich in verdünnten Säuren; lich in Alkalien und daraus durch Säuren (aber nicht durch CO_2) fällbar.

Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Dibromcin alkoholischer Kalilauge (H. STRECKER, *A.* 123, 380). — Blättchen (aus Alkoh löslich in Säuren; die Salze krystallisiren meist schwer. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.P$ gelber Niederschlag, schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — (C H_2SO_4 (bei 100°) Krystalle.

Nach SCHÜTZENBERGER (*A.* 108, 347) entsteht auch bei der Einwirkung triger Säure auf Cinchonin ein Oxycinchonin.

Base $C_{16}H_{18}N_2O_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cinchonin mit S (WEIDEL, *J.* 1875, 770). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung säure (s. d.) liefert beim Stehen Cinchoninsäure, etwas Chinchomeronsäure u. s. w. von diesen Krystallen wird mit NH_3 neutralisirt und durch $AgNO_3$ gefällt. Man Niederschlag durch HCl und erhält zunächst Cinchoninsäure und Cinchomeronsäure. lauge davon scheidet, nach 6 Monaten, Krystalle des salzsauren Salzes der Base aus stark salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. — Die freie Base reduc Wärme, sehr leicht FEHLING'sche Lösung. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.HCl$. Krystallpulver in Wasser. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.2HCl.PtCl_4$ (bei 110°). Gelber, flockiger Niederschlag, d krystallinisch wird. Schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.HNO_3$. Ziemlich gr sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{18}N_2O_5)_2.H_2SO_4$ (bei 110°). Mikroskopische N löslich in Wasser.

Cinchonetin. *Darstellung.* Man kocht Cinchonin mit verdünnter Schw PbO_2, bis die Lösung durch Alkalien nicht mehr gefällt wird, dann entfernt ma Schwefelsäure durch $PbCO_3$ und in Lösung gegangenes Blei durch H_2S (MARCHAND, 25, 508). — Tiefviolette Masse; löslich in Wasser und Alkohol mit rother F lich in Aether. Wird mit Alkalien purpurfarben.

Cinchotenin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameise Behandeln von Cinchonin mit $KMnO_4$ (WILLM, CAVENTOU, *A. Spl.* 7, 249 176, 232; SKRAUP, *A.* 197, 376). — *Darstellung.* Je 100 ccm einer Lösung Cinchonin in 2 l Wasser und 90 g H_2SO_4 werden, unter Abkühlung, mit 28 5-procentigen Chamäleonlösung versetzt und die filtrirte Lösung mit Natron gefällt lische Filtrat (von 200 g Cinchonin) wird nahezu mit H_2SO_4 und dann völlig mit lisirt, auf $1^1/_2$ l eingedampft und mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen Alkohol gefällt. Das sulfat getrennte Filtrat dunstet man ein und krystallisirt das ausgeschiedene Ci

m. Durch Versetzen der wässrigen Lösung mit $PbCO_3$ und Einleiten von H_2S wird g entfärbt (SKRAUP). — Nadeln oder glänzende Blätter. Schmelzp.: 197—198° ilt $3^1/_2$ H_2O (?) (S.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Löslich in Säuren und Alkalien; wird aus der Lösung in Barytwasser durch lig ausgefällt. Rechtsdrehend; für die Lösung in 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. (von 97 %) und p = 2 ist $[\alpha]_D = 135{,}48°$ (H.). Die wässrige Lösung wird von schwach gefällt; mit $CuSO_4$ und $AgNO_3$ entstehen Fällungen. Wird von in der Kälte nicht angegriffen, leicht in der Wärme. — $C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl$. :rofse, orangegelbe Prismen (S.). — $C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (HESSE, 84).

:hotenicin $C_{18}H_{20}N_2O_3$. *Bildung.* Schwefelsaures Cinchotenin wandelt sich hmelzen in Cinchotenicinsulfat um (HESSE, *B.* 11, 1983). — Cinchotenicin ınkelbraune, amorphe Masse. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, 'erdünnten Säuren und Alkalien; unlöslich in Aether. Schwach rechtsdrehend. atinsalz ist gelb, amorph, in Wasser leicht löslich; das Goldsalz ist ein gelber, amorpher Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Diapocinchonin, bei 6—10- n Erhitzen von Cinchonin mit (5 Thln). Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf ° (HESSE, *A.* 205, 330). — Man neutralisirt den Röhreninhalt nahezu mit NH_3, gleiche Volumen Alkohol hinzu, erhitzt zum Kochen und fällt mit NH_3. Hierbei ich Apocinchonin aus, während Diapocinchonin gelöst bleibt. — Prismen (aus Schmelzp.: 209°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und iemlich leicht in Alkohol; leicht in Säuren. Rechtsdrehend; in Alkohol (von löst und bei p = 1 ist $[\alpha]_D = +160°$. Wandelt sich beim Erhitzen mit Schwefel- Apocinchonicin um. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher, dunkelgelber ıg. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, kaltem Wasser.

tylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. *Darstellung.* Aus Apocinchonin säureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol ₀) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +71{,}4°$. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Blass- ckiger Niederschlag.

cinchonincin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Apocinchonin- $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4$ auf 130—140° (HESSE). — Harz; sehr unbeständig. Inaktiv. slich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und verdünnten Säuren. Wird aus der sauren lurch Alkalien gefällt. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Nieder- ler allmählich krystallinisch wird. — Das Oxalat ist amorph (Unterschied von n).

)ocinchonin $C_{38}H_{44}N_4O_2$. *Bildung.* Siehe Apocinchonin. Entsteht auch 'rem Behandeln von Apocinchonin mit Salzsäure. — *Darstellung.* Die Mutter- der Darstellung des Apocinchonins wird mit HCl neutralisirt, der Alkohol verdunstet 'lüssigkeit hierauf mit NH_3 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet er und behandelt den Rückstand mit absolutem Aether, wobei etwas Apocinchonin bleibt (HESSE). — Blassgelbes, amorphes Pulver; wird aus der sauren Lösung kalien harzig gefällt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Rechts- für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +20°$. — $O_2.(2HCl.PtCl_4)_2 + 4H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — Das neutrale Oxalat h, leicht löslich in $CHCl_3$.

cetylderivat $C_{42}H_{48}N_4O_4 = C_{38}H_{42}(C_2H_3O)_2N_4O_2$. Gelblicher Firniss. Ist in cher Lösung inaktiv, in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. — $C_{42}H_{48}N_4O_4(2HCl.$ $4H_2O$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. — $C_{42}H_{48}N_4O_4(HCl.AuCl_3)_4 + 2H_2O$. Gelber, Niederschlag.

lrochlorapocinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Cinchonin *J.* pr. [2] 8, 280) oder Apocinchonin (HESSE, *A.* 205, 348) mit bei — 17° ge- Salzsäure auf 140—150°. — Wird der Röhreninhalt mit dem halben Volumen ersetzt, so krystallisirt salzsaures Hydrochlorapocinchonin aus. — Nadeln. Schmelzp: . Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Natron, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$)lutem Alkohol; sehr leicht in verdünnten Säuren. Rechtsdrehend; für die Lö- Alkohol (von 97%) und bei p = ½ ist $[\alpha]_D = +205{,}4°$ (H.). Wird in saurer von $KMnO_4$ sehr schwer angegriffen. Natriumamalgam scheint ein Additions- zu erzeugen (Z.). — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl$. Glänzende, sechsseitige Prismen; leicht lös- reinem Wasser, wenig in salzsäurehaltigem. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. iber, amorpher Niederschlag (H.)

Acetylderivat $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 = C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$. Amorpher Firniſs. löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Säuren. Wird von al schem Kali rasch verseift. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) p = 2 ist $[\alpha]_D = +108,0°$ (HESSE). — $C_{21}H_{25}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkel flockiger Niederschlag.

Hydrobromapocinchonin $C_{19}H_{23}BrN_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von chonin mit höchst gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (SKRAUP, *A.* 201, 32 Kleine Schuppen (aus Alkohol). Verliert beim Behandeln mit Silberoxyd Brom starker Zersetzung. — $C_{19}H_{23}BrN_2O.2HBr$. Krystalle; unlöslich in verdünnter Bromwasserstoffsäure.

Cinchonicin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinchonin oder Cinchon mit etwas Schwefelsäure (PASTEUR, *J.* 1853, 473); beim Schmelzen von Cinch oder Cinchonidindisulfat (HESSE, *A.* 178, 253); beim Schmelzen von Cinchoninta (PASTEUR, *J.* 1853, 422) oder Cinchonidinditartrat (HESSE, *A.* 147, 242); beim Erhi von Cinchoninsulfat mit Glycerin (HOWARD, *Soc.* 25, 102) oder von Cinchonin oder chonidin mit Glycerin auf 210° (HESSE, *A.* 166, 277). — *Darstellung.* Man löst Moleküle Cinchonin und H_2SO_4 in Wasser, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rück zum Schmelzen (auf 130°). Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit NH_3 sättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der freien Base stellt man das neutrale Oxal das man wiederholt aus $CHCl_3$ und dann aus Wasser umkrystallisirt (HESSE, *A.* 178, 25 Gelbliche, zähe Masse, die sich zu Fäden ausziehen lässt. Löslich in Wasser u sonders in Ammoniaksalzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Rechtsdrehend; für die Lösung in CHC bei p = 2 ist $[\alpha]_D = 46,5°$ (H.). Die salzsaure Lösung giebt mit Chlorkalk einen flockigen Niederschlag. Mit $KMnO_4$ entsteht ein Harz, aber kein Cinchotenin.

Salze: HESSE, *A.* 178, 256. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.2PtCl_4 + 4H_2O$. Entsteht beim einer schwach sauren Cinchonicinlösung mit $PtCl_4$ in der Kälte. Gelblichweißer Nied der sich in ein hellgelbes Krystallpulver umwandelt. Nimmt man die Fällung in stark Lösung vor, so entsteht ein amorpher, hellgelber Niederschlag $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4$ der sich in ein dunkel orangerothes Krystallpulver umwandelt. — $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$. Pris Alkohol). Mäſsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol, unlöslich kaliumlösung. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Kleine, feine Prismen. L 16° in 80 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und kochendem Chloroform, kaltem Chloroform. Rechtsdrehend in alkoholischer Lösung (HOWARD). — Ditartrat C $C_4H_6O_6 + H_2O$. Krusten, aus kleinen Prismen bestehend (HOWARD).

7. **Cinchonidin** $C_{19}H_{22}N_2O$. *Vorkommen.* Begleitet das Chinin in den Chinarinden (WINKLER, *J.* 1847/48, 620; LEERS, *A.* 82, 147; HESSE, *A.* 135, 240; 205, 196; SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 226). Findet sich namentlich lancifolia, C. Tucujensis, C. succirubra, C. officinalis (HESSE, *B.* 14, 1890). *stellung.* Findet sich im sogen. „Chinidin" des Handels. Dem käuflichen Cinch meist Chinin und Homocinchonidin beigemengt. Dieses Cinchonidin wird wiederholt Aether behandelt und dann das Ungelöste an Salzsäure gebunden. Man fällt das sa mit Seignettelösung, löst den Niederschlag in HCl und fällt in der Kälte mit NI Cinchonidin so weit rein, dass im Filtrat von der Fällung mit Seignettesalz durc Niederschlag mehr entsteht, so krystallisirt man es aus der kleinsten Menge kochend zweimal um, stellt dann das neutrale Sulfat dar und löst dieses in 25 Thln. siedend Sobald die Temperatur der Lösung auf 35° gesunken ist, filtrirt man das Sulfat ab, es noch zweimal aus Wasser um und zerlegt es mit NH_3. Die freie Base wird umkrystallisirt (HESSE, *A.* 205, 196; vrgl. *A.* 135, 333). — Groſse Prismen. 200—201° (CLAUS, *B.* 13, 2185; HESSE, *B.* 14, 189); 210,6° (cor.) (SKRAUP, V Löslich bei 15° in 188 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) und bei 13° in 16 kohol von 97% (HESSE, *A.* 205, 198). Löslich bei 10° in 1680 Thln. Was drehend; für die Lösung in einem Gemisch aus 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 V (von 97%) und bei p = 4 ist $[\alpha]_D = -70°$ (H.; vrgl. *A.* 176, 219; 181, 137). Chlorwasser und NH_3 keine grüne Färbung; die sauren Lösungen fluores Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, werden 42,2% des Stickstof 23,8—25,7% des Kohlenstoffes als Oxalsäure, 37,3—38,8% des Kohlenstoffes als (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* 204, 90). Es entsteht bei dieser Oxydation auch C (FORST, BÖHRINGER). Liefert mit HNO_3 dieselben Oxydationsprodukte wie (WEIDEL, *J.* 1875, 772). Verhält sich gegen CrO_3 wie Cinchonin, wird nur schwere und giebt etwas weniger Cinchoninsäure (SKRAUP, *A.* 201, 300). Beim Erhitzen Schwefelsäure auf 130° oder mit Glycerin auf 200° geht Cinchonidin in Cinchonicin Erhitzen mit Salzsäure entstehen erst Apocinchonidin und etwas β-Cinchoni

ochlorapocinchonidin. Liefert beim Erhitzen mit Kali Chinolin (LEERS). Brom wirkt ituirend.

Salze: HESSE, *A.* 135, 333; LEERS. Drehungsvermögen der Salze: OUDEMANS, *A.* 182, Ci = $C_{19}H_{22}N_2O$. — Ci.HCl + H_2O. Große, monokline Doppelpyramiden. 1 Thl. wasser-Salz löst sich bei 10° in 38,5 Thln. Wasser und in 325 Thln. Aether; bei 20° in 20,1 Thln. er (H.); bei 17° in 27 Thln. Wasser (LEERS). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Aus ösung in $CHCl_3$ scheiden sich, bei längerem Stehen, Prismen einer sehr unbeständigen Verng des Salzes mit $CHCl_3$ ab (HESSE, *A.* 176, 220). Linksdrehend; das Drehungsvermögen nkt sehr je nach dem Lösungsmittel (HESSE, *A.* 176, 182; *B.* 14, 1891; OUDEMANS). — det sich aus einer concentrirten, ziemlich übersättigten Lösung mit $2H_2O$ in langen, asbestn Prismen ab (HESSE, *A.* 166, 240). — Ci.2HCl + H_2O. Große, monokline Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (LEERS). — Ci.2HCl.$HgCl_2$. Kleine Schuppen, sehr r löslich in kaltem Wasser (LEERS). — Ci.2HCl.$PtCl_4$ + H_2O. Blassorangegelbes Krystaller; etwas löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $(Ci.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. e, orangefarbene Prismen (HESSE, *A.* 207, 310). — Ci.2HCl.$AuCl_3$. Gelber, pulvriger rschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 100° (HESSE). — Ci.2HJ + H_2O. Citronengelbe en (HESSE). — Ci.HNO_3 + H_2O. Große Prismen. Löslich bei 10° in 70,5 Thln. er (HESSE).

$Ci_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Dünne Prismen; löst sich bei 10° in 221 Thln. Wasser (HESSE). — $SO_4 + 6H_2O$. Glänzende Prismen; löslich bei 12° in 97,5 Thln. (HESSE), bei 22° in Thln. Wasser (HESSE, *B.* 14, 45), sehr leicht in heißem Wasser. Krystallisirt aus conirten, heißen Lösungen (1 Thl. wasserhaltiges Salz und 25 Thle. Wasser) in feinen Nadeln HESSE, *B.* 14, 1892). Das Drehungsvermögen (nach links) schwankt sehr je nach dem ngsmittel (HESSE, *A.* 166, 242; 176, 221; 182, 138; OUDEMANS).

Bestimmung des Cinchonidinsulfats im käuflichen Chininsulfat auf ophem Wege. Ist das Drehungsvermögen von 2 g des wasserfreien Gemisches in (10 ccm nalsalzsäurehaltigem) 25 ccm Wasser = c, so enthält 1 Thl. des (wasserfreien Gemisches) = $\frac{03-c}{7,9}$ Thle. Cinchonidinsulfat (HESSE, *A.* 205, 219).

Ci.$H_2SO_4 + 5H_2O$. Lange Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Drehungsögen: HESSE, *A.* 176, 222. — Ci.$2H_2SO_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen (HESSE). Drehungsögen: HESSE, *A.* 182, 138. — $Ci_{12}.9H_2SO_4.8HJ.J_{24} + 8H_2O$. Lange, rhombische, goldgrüne, ingglänzende Blätter (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 371). — $Ci_4.2H_2SO_4 3HJ.J_6 + 4H_2O$. Lange, e, seidenglänzende, rothgelbe Nadeln (JÖRGENSEN). — $Ci_8.5H_2SO_4.6HJ.J_{12} + 6H_2O$. Lange, e, olivengrüne Nadeln (J.). — $Ci_2.H_2SO_4.HJ.J_4 + H_2O$. Dunkelbraune, kurze, stark ende Nadeln (J.). — $Ci_{12}.9H_2SeO_4.8HJ.J_{24} + 8H_2O$. Gleicht dem entsprechenden t (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 69). — $Ci_2.H_2SeO_4.HJ.J_4 + H_2O$. Rothbraune, glänzende ln (J). — $Ci_3.2H_3PO_4 + 12H_2O$. Mikroskopische Säulen (WINCKLER). — $Ci_2.2H_3PO_4$. 4. Dunkelbraune, glänzende Nadeln (JÖRGENSEN). — $Ci_2.2H_3AsO_4$. Gleicht dem Phosphat GENSEN).

Acetat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_4O_2 + H_2O$. Kleine Krystallwarzen, sehr leicht löslich in Wasser SE). — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Lange, asbestartige Prismen. Löslich bei n 252 Thln. Wasser. Krystallisirt auch wasserfrei in kleinen Prismen (HESSE). Drehungsögen: HESSE, *A.* 176, 222. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4.2HJ.J_4$. Dünne, rothbraune Nadeln. GENSEN, *J. pr.* (2) 15, 76). — Succinat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen SE). — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, ganz unlöslich Seignettesalzlösung. Löslich bei 10° in 1265 Thln. Wasser (Unterschied und Trennung des onidins vom Cinchonin) (HESSE). — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6.HJ.J_2$. Dünne, rothbraune Prismen GENSEN). — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.2C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Lange Prismen; wird von kochen-Wasser zersetzt unter Abscheidung des neutralen Tartrates (HESSE, *A.* 147, 241). — Ben- $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_2$. Kurze Prismen, löslich bei 10° in 340 Thln. Wasser (HESSE). — cylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_3$. Nadeln, löslich bei 18° in 766 Thln. Wasser (HESSE, *A.* 205, — Chinasaures Cinchonidin bildet wasserfreie Nadeln und löst sich bei 15° in Thln. Wasser und in 3,7 Thln. Alkohol (von 97%) (H., *A.* 205, 202).

Cinchonidin und Phenol. $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_6H_6O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von ol und Cinchonidin in starkem Alkohol (HESSE, *A.* 182, 160). — Glasglänzende, geruchlose en. Verliert leicht Phenol. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.3C_6H_6O$. Glasglänzende Krystalle. Zersetzt sich Auflösen in heißem Alkohol (HESSE). — $(C_{19}H_{22}N_2O).HCl.C_6H_6O + H_2O$. *Darstellung.* Durch sen von salzsaurem Cinchonidin und Phenol in heißem Wasser (HESSE, *A.* 181, 54). — Krystaller. Löslich bei 15° in 46 Thln. Wasser, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und in heißem Wasser. tsdrehend. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Cinchonidinsulfat in heißem Phenolwasser oder durch Versetzen der alkoholischen Lösung von

Dimethylcinchonidinjodid $C_{19}H_{22}N_2O(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Au
CH_3J bei 100° (CLAUS, BOCK). — Grofse, bernsteingelbe Prismen. S
solutem Alkohol und Aether. Giebt mit Kali eine jodfreie, in Aeth
sich als rothes Harz abscheidet.

Methylcinchonidinmethyljodid $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.CH_3J + 2H_2($
$C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$ und CH_3J, in der Kälte. — Farblose Krystalle.

Aethylcinchonidin (HOWARD, *Soc.* 26, 1181). $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H$
artige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bräunt sich bei 23(
250° zur dunkelbraunen Masse (CLAUS, WELLER, *B.* 14, 1922). Linksdr
$C_2H_5Br + H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$.

Cinchonidinäthylbromid und das daraus dargestellte Aethylcinch
Oxydation mit Chromsäure Cinchoninsäure (CLAUS, WELLER, *B.* 14,

CLAUS (*B.* 11, 1821) hat eine Reihe von Aethylderivaten eines
beschrieben, das wahrscheinlich Cinchonidin war (HESSE, *B.* 14, 47)
produkt $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ krystallisirt in langen Nadeln, schmi
bei 261° und löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol,
Es giebt mit Ag_2O eine in Wasser sehr leicht lösliche, kaum krys
CO_2 anziehende Base. Beim Kochen des Jodids mit Kali entsteht
cinchonidin. Verdünnte Säuren erzeugen einen rothbraunen Nie
$C_2H_5.J.J_2$. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl.PtCl_4 + 2H_2O$. Niederschlag.

Aethylcinchonidin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$, durch Kochen des Ad
Kali bereitet, krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die bei 90
ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, Be
mit Säuren leicht lösliche, schwer krystallisirende Salze. Verbindet
zu $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.C_2H_5J$, einer in langen, seideglänzenden Nad
Verbindung, die bei 236° unter Zersetzung schmilzt. — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N$
Gelbe, mikroskopische Blättchen.

Diäthylcinchonidin. Das Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.(C_2H_5J)_2 + H$
Erhitzen von Cinchonidin mit C_2H_5J (CLAUS). — Goldgelbe Kryst
Zersetzung bei 255°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in A
Aether. Verliert durch Ag_2O oder bei längerem Kochen mit alkoholi

Isoamylcinchonidin $C_{24}H_{32}N_2O = C_{19}H_{21}(C_5H_{11})N_2O$. Isoa
oberhalb 150°, am besten bei 210°, auf Cinchonidin ein. Es bildet
saures Isoamylcinchonidin, aus welchem durch NH_3 freies Isoamylcinc
wird (CLAUS, WELLER, *B.* 14, 1922). — Braunes Harz, unlöslich in
in Aether. — $C_{24}H_{32}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (bei 140°). Gelber Niederschlag. -
stoffsaure Salz ist ein Harz.

Acetylcinchonidin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Spröd

(HESSE, A. 205, 327). — Kleine, glänzende Blättchen (aus heifsem, starkem Al- Schmilzt unter Bräunung bei 225°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig n kaltem, verdünntem Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Aether. Linksdrehend; für ung in Alkohol (von 97%) und bei p = 0,8 ist $[\alpha]_D$ = — 129,2°. Die Lösungen :en stark bitter; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4$). Flockiger Niederschlag, der mit der Zeit krystallinisch wird; sehr schwer löslich in — Das Tartrat ist in Wasser leicht löslich.

etylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Linksdrehend; in Alkohol (von nd bei p = 2 ist $[\alpha]_D$ = — 61,8°. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber hlag. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, unlöslich n Wasser.

inchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Apocinchonidin, bei sechs- :m Erhitzen von Cinchonidin mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,105) auf 140° (HESSE, 327). — *Darstellung.* Der Röhreninhalt wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag, ı Trocknen, mit verdünntem Alkohol gekocht, wobei wesentlich β-Cinchonidin in Lösung geht, mit HCl genau neutralisirt und in wässriger Lösung mit Seignettesalz fällt. Den Nieder- ›st man in HCl und fällt durch NH_3 β-Cinchonidin. — Kurze Prismen (aus starkem), Blättchen (aus verdünntem Weingeist). Schmilzt unter Bräunung bei 206—207°. öslich in $CHCl_3$ und Alkohol, sehr schwer in Aether. Linksdrehend. Das neu- Tartrat krystallisirt in kleinen Prismen und ist in Wasser sehr schwer löslich :hied von Apocinchonidin). Wandelt sich bei längerem Erhitzen mit Salzsäure in honidin um. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Nieder-

drochlorapocinchonidin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen ocinchonidin mit bei —17° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (ZORN, *J. pr.* [2] 8, ESSE, A. 205, 346). — *Darstellung.* Der Röhreninhalt wird concentrirt, die ausge- en Krystalle in heifser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit dem gleichen ı Alkohol versetzt und dann alkoholisches Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung nur noch sauer reagirt. Beim Verjagen des Alkohols krystallisirt dann freies Hydrochlorapocin- . — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Alkohol. Linksdrehend. Das saure Sulfat krystallisirt in Nadeln t sich ziemlich schwer in kaltem Wasser (Unterschied vom amorphen Apocinchoni- ıt). — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl$. Krystalle. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkel- flockiger Niederschlag (H.).

etylderivat $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 = C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von alkoholischem Kali cht verseift. Linksdrehend (HESSE). — $C_{21}H_{25}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkel- allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

mocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$ (HESSE, A. 205, 203). *Vorkommen.* Findet sich kleiner Menge, neben Cinchonidin, in vielen Chinarinden, namentlich in Cinchona ta und in einigen Carthagenarinden. Am meisten in einigen rothen, südamerika- Rinden (HESSE, B. 14, 1891). — *Darstellung.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung insulfats und Cinchonidinsulfates. Das (käufliche) neutrale Cinchonidinsulfat wird in 25 Thln. Wasser gelöst und die Lösung abfiltrirt, sobald die Temperatur auf 35° gesunken ist. Das Filtrat beim völligen Erkalten ein Salz ab, das man in 20 Thln. heifsem Wasser löst. Ist die auf 35° erkaltet, so filtrirt man und erhält nun bei weiterem Erkalten Homocinchonidinsulfat, ı in gleicher Weise noch einige Male behandelt, bis beim ersten Erkalten keine glänzende von Cinchonidinsulfat mehr, sondern mattweifse Nadeln auftreten. — Derbe, kurze Prismen kohol) oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Löslich in 20,5 Thln. Alkohol (von 97%); bei 15° in 216 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72). nlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ (H.; vgl. SKRAUP, A. 199, 365). koholische Lösung reagirt basisch. Linksdrehend; in Alkohol (von 97%) und = 2 ist $[\alpha]_D$ = — 107,3°. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Giebt mit Chlor- und NH_3 keine Färbung. Wandelt sich beim Erhitzen mit concentrirter Salz- ıuf 150° in Apocinchonidin und dann in Hydrochlorapocinchonidin um. Mit $KMnO_4$ en Ameisensäure und Cinchotenidin. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O$. Rhombische Okta- cheidet sich aus conc. Lösungen mit $2H_2O$ in Nadeln ab. Linksdrehend; $[\alpha]_D$ = — 139,0° , B. 14, 1891). — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbenes Krystallpulver. — $N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, orangefarbene Prismen (HESSE, A. 207, 310). — $N_2O.HNO_3 + H_2O$. Krystallkörner. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Lange Nadeln; bei 13° in 199 Thln. Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Scheidet sich aus heifsem meist als eine käsige oder gallertartige Masse dünner Nadeln aus. Aus einer Lösung in ı. heifsem Wasser krystallisirt es in zarten Nadeln. Bildet auch mattweifse Prismen (vgl. B. 14, 1892). Löslich bei 22° in 69 Thln. Wasser (HESSE, B. 14, 45).

für die Lösung von 2 g in 25 ccm Wasser (20 ccm Normalsalzsäure haltend) ist $[\alpha]_D = -$ Verwittert sehr rasch. Quillt in $CHCl_3$ gallertförmig auf, unter Bildung einer Verbind wasserfreiem Sulfat und $CHCl_3$.

Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz lös 10° in 1330 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{19}H_{22}N_2O.CNSH$. Prismen. — Chin Salz $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_{12}O_6$. Nadeln; löslich bei 15° in 90 Thln. Wasser und in 3,7 Thl hol (von 97%). — Phenolsulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. Nadeln. Schwe in kaltem Wasser.

Acetylhomocinchonidin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Gleicht Acetylcinchonidin. In Alkohol von 97% und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -34°$ (H 205, 320). — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, amorpher Niederschlag, allmählich in dunkelorangefarbene Krystalle umwandelt. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2$. Gelber amorpher Niederschlag.

Cinchotenidin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameis bei der Oxydation von Homocinchonidin (SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 23 Cinchonidin (HESSE, *B.* 14, 1892) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Wie bei Ci (S. 1920). — Fadenförmige Krystalle (aus absolutem Alkohol); monokline Pris Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 256° (cor.). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich gut in heißem; löslich in 600 Thln. siedendem, absolutem Leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Erden; wird aus der Lösung oder Baryt durch CO_2 gefällt. Verhält sich gegen Silber, Kupfer- und Bleisalze wie Ci Die Lösungen in verd. Schwefel- oder Salpetersäure fluoresciren nicht. Linksdr salzsaurer Lösung ist $[\alpha]_D = -201,4°$ (HESSE). — $(C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl)_2.PtCl_4$. O rhombische Tafeln (aus verdünnter Salzsäure). — $(C_{18}H_{20}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. sehr schwer in kleinen Prismen. Aeußerst löslich in Wasser.

9. **Aricin** $C_{23}H_{26}N_2O_4$ (HESSE, *A.* 185, 320). *Vorkommen.* Neben Cuscon Cuscorinde (Vrgl. PELLETIER, CORRIOL, *Berz. Jahresb.* 9, 222; 13, 265; MANZ *Jahresb.* 24, 403). — *Darstellung.* Man zieht die zerkleinerte Rinde mit Alkohol sättigt das alkoholische Extrakt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die A wird mit starker Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung mit NH_3 neutralisirt. sich Aricinacetat aus, das Filtrat giebt mit Ammoniumsulfat einen Niederschlag vo sulfat (HESSE). — Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung Unlöslich in Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$; löslich bei 18° in 20 Thln. Ae Gew. = 0,72) und in 235 Thln. Alkohol (von 80%). Die alkoholische Lösu kaum alkalisch; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Wird von conc. S dunkelgrün gefärbt und löst sich mit grünlichgelber Farbe. Ist in alkohol ätherischer Lösung linksdrehend, in salzsaurer inaktiv. Für die Lösung in A Gew. = 0,72) ist $[\alpha]_D = -94,7°$. Schmeckt nicht bitter. Charakteristisch sind die Eigenschaften des Dioxalates und Acetates.

Ar = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Ar.HCl + $2H_2O$. Zarte Prismen, schwer löslich in k etwas leichter in Alkohol und $CHCl_3$. Lauwarmes Wasser scheidet aus dem S Aricin ab. — $(Ar.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Orangefarbener, amorpher Niederschla Zarte Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Jodkali $Ar.HNO_3$. Zarte Prismen, fast unlöslich in kalter, verdünnter Salpetersäure, löslich in Alkohol. — $Ar_2.H_2SO_4$. Gallertartige Masse aus zarten Nadeln besteh leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ar.H_2SO_4$. Kleine Prismen; sehr schw kaltem Wasser.

Acetat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_4O_2 + 3H_2O$. Kleine Krystallkörner; äußerst schw kaltem Wasser. — Dioxalat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Nie sich später in Rhomboëder umwandelt. Löst sich bei 18° in 2025 Thln. Wasser. - $C_{23}H_{26}N_2O_4.CNSH$. Kleine Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. - $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_7H_6O_3 + 2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag, schwer lösli Wasser, leicht in Alkohol. — Salzsaures Aricin verbindet sich mit Phenol.

10. **Cusconin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2H_2O$. *Vorkommen.* Siehe Aricin (HESS *stellung.* Das Cusconinsulfat wird auf Tüchern gesammelt, mit NH_3 zerlegt Base wiederholt aus Aether umkrystallisirt. — Mattglänzende Blättchen (aus A liert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 110°. Fast unlöslic löslich bei 18° in 35 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72), leichter in Alkohol sehr leicht in $CHCl_3$; sehr schwer in Benzol und Ligroïn. Die alkoholi reagirt sehr schwach alkalisch. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. L in salzsaurer Lösung stärker als in alkoholischer. Für die Lösung in Alkoh und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -54,3°$. Wird von conc. Salpetersäure dunkelgrün löst sich darin mit grünlichgelber Farbe. Die Salze des Cusconins

mer und scheiden sich häufig als Gallerten ab, besonders gilt dies für das charakteristische Sulfat.

Cu = $C_{28}H_{26}N_2O_4$. — Das salzsaure Salz ist ein gallertartiger Niederschlag. — HCl.$HgCl_2$ + $2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $(Cu.HCl)_2.PtCl_4$ + $5H_2O$. Dunkelber, amorpher Niederschlag. — $Cu_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Gallerte, die zu einer gelben, hornigen Masse austrocknet. Leicht löslich in starkem Alkohol; beim Verdunsten dieser Lösung der Luft scheidet sich das Salz in blätterig-krystallinischen, dann in gallertigen Massen ab. Rhodanid $C_{23}H_{26}N_2O_4.CNSH$ + $2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag.

11. **Cusconidin.** *Vorkommen.* In der Cuscorinde (HESSE, *B.* 10, 2162; *A.* 200, 3). — Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Cusconinsulfates und wird raus durch NH_3 gefällt (HESSE, *A.* 185, 301). — Blassgelbe, amorphe Flocken. Leicht slich in Alkohol und Aether. Die Salze sind amorph.

12. **Cincholin.** *Vorkommen.* Begleitet das Chinin (HESSE, *B.* 15, 858). — Blaßlbes Oel. Reagirt stark basisch. Leichter als Wasser. Leicht löslich in Alkohol, ther und $CHCl_3$, weniger in Wasser, kaum in Natronlauge. Leicht mit Wasserampfen flüchtig. Geschmacklos. — Das Oxalat ist in Wasser sehr schwer löslich.

13. **Cuscamin.** *Vorkommen.* In der Rinde von Cinchona Pelletierana (HESSE, *A.* 00, 304). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung des Aricins, entfernt das ricin durch Essigsäure und fällt dann mit sehr wenig Salpetersäure, in der Kälte. Der nach 4 Stunden gesammelte Niederschlag wird mit Natron zerlegt, die freien Alkaloïde in Aether genommen, der Aether verdunstet und der Rückstand in wenig kochendem Alkohol gelöst. Im Erkalten krystallisirt Cuscamin, während Cuscamidin gelöst bleibt. — Platte Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 218°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, mässig in altem Alkohol. Das salzsaure Salz ist eine Gallerte, das Sulfat und Oxalat krystallisiren.

14. **Cuscamidin.** *Vorkommen* und *Darstellung.* Siehe Cuscamin (HESSE). — Gleicht sehr dem Cusconidin. Ist vielleicht ein Umwandlungsprodukt des Cuscamins.

15. **Chinamin** $C_{19}H_{24}N_2O_2$ (HESSE, *A.* 207, 288). *Vorkommen.* In der Rinde von Cinchona succirubra (HESSE, *A.* 166, 266) von Britisch-Indien und Java; in der Rinde von C. officinalis, C. Calisaya u. s. w.; besonders reich ist die Rinde von C. Calisaya var. Ledgeriana (HESSE); in vielen südamerikanischen Rinden (HESSE, *B.* 10, 2157). In der Chinarinde von Sikkhim (DE VRIJ, *J.* 1874, 874). — *Darstellung.* Die aus den Rinden ausgezogenen Basen werden an H_2SO_4 gebunden, die mit NH_3 neutralisirte Lösung mit Seignettesalz gefällt und das Filtrat davon mit Natron. Dem Niederschlage der freien Basen wird durch Aether das Chinamin entzogen (HESSE, *A.* 166, 266). Man reinigt es durch Lösen in absolutem Aether, Umkrystallisiren aus starkem Alkohol und Binden an Salpetersäure (OUDEMANS, *A.* 197, 50). — Oder man löst die Basen in Essigsäure und versetzt die neutralisirte, warme Lösung mit Rhodankaliumlösung, bis nach dem Erkalten der Lösung in derselben kein Cinchonin mehr nachzuweisen ist. Die filtrirte Lösung wird dann mit Natron gefällt und der Niederschlag in der kleinsten Menge Alkohol (von 80%) kochend gelöst. Das beim Erkalten auskrystallisirende Chinamin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Lange Prismen (aus kochendem, verdünntem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 172° (H.). Löst sich bei 16° in 1516 Thln. Wasser; bei 20° in 105 Thln. Alkohol (von 80%); bei 20° in 32 Thln., bei 15° in 55 Thln. (H.) und bei 16° in 48,5 Thln. reinen Aethers (O.). Sehr leicht löslich in starkem Alkohol und in siedendem Aether, leicht in kochendem Benzol und Ligroïn. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +104,5°$ (H.); für die Lösung in $CHCl_3$ und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +93,5°$ (H.; O.). Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Wird von Oxydationsmitteln lebhaft angegriffen. Das salzsaure Salz giebt mit $AuCl_3$ einen gelblichweißen, amorphen Niederschlag, der sich bald purpurroth färbt und Gold abscheidet; gleichzeitig färbt sich die Lösung roth. Wird von $PtCl_4$ nur in ganz conc. Lösung gefällt; der Niederschlag zersetzt sich leicht. Beim Kochen mit Alkohol und Aethyljodid entsteht ein amorphes Additionsprodukt, das bei anhaltendem Behandeln mit kochendem Wasser jodwasserstoffsaures Chinamin abspaltet. Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Acetylapochinamin. Wandelt sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in Chinamidin um; erhitzt man das trockne Sulfat auf 100°, so entsteht Chinamicin und bei 120—130° Protochinamicin. Beim Kochen mit conc. Salzsäure wird Apochinamin gebildet und beim Erhitzen mit höchst conc. Salzsäure auf 140° eine kautschukähnliche, unlösliche Masse, aber kein CH_3Cl. Verbindet sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163).

Reaktion auf Chinamin. Man schreibt mit einer viel überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Chinaminlösung auf Papier und setzt dieses den Dämpfen von ClO_2 aus. Die Schriftzüge färben sich olivenfarbig und beim Aussetzen an die Luft azur- bis schwarzblau; auf Zusatz von Wasser werden sie rosaroth (OUDEMANS).

Salze: HESSE, A. 207, 290. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl$ + H_2O. Derbe Prismen, ziemlich leicht

mit 2 g Weinsäure und 18 g Wasser auf 130°. Die noch warme Lösu zerlegt den Niederschlag mit Natron und krystallisirt die freie Base aus . Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in $CHCl_3$ stark basisch und wird aus saurer Lösung nur durch Natron völlig durch NH_3 oder Soda. Schwach rechtsdrehend; für die Lösung und p = 2 ist $[\alpha]_D = + 4,5°$. Die salzsaure Lösung giebt mit A purpurrothe Fällung wie Chinamin, wird aber von conc. Salzsäure umgewandelt. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl + H_2O$. Derbe Prismen; leicht lö und Alkohol, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Kochsalzlösung. — $+ 6H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag, wenig löslich in Wasser $C_{19}H_{24}N_2O_2.HBr + H_2O$. Derbe Prismen. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2.C$ bische Blättchen, aus kochendem Wasser, worin das Salz ziemlich leicht

Chinamicin $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chi Mineralsäuren oder mit organischen Säuren (Essigsäure, Weinsäure 207, 303). — *Darstellung.* Man löst gleiche Moleküle Chinamin und dunstet bei 60—80° und erhitzt den Rückstand einige Stunden auf 10(holtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit $NaHCO_3$ von etwas bei befreit. — Scheidet sich aus der Lösung in Alkohol, Aether un Wird durch Fällung in Flocken erhalten, die bald krystallinisch 109° schmelzen. Die amorphe Base schmilzt um einige Grade ni in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Rechtsdrehend; für die Lösung in A bei p = 2 ist $[\alpha]_D = + 38,1°$. Kräftige Base. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl)_2$ Niederschlag.

Protochinamicin $C_{17}H_{20}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen sulfat $C_{19}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4$ auf 120—130° entsteht in Wasser unlösl sulfat (Hesse, *A.* 207, 305). Das Salz wird durch Baryumacetat ze wird in hellbraunen, amorphen Flocken gefällt. — $(C_{17}H_{20}N_2O_2.HCl)_2$. Niederschlag.

Apochinamin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Bei drei Minuten lang Chinamin oder Chinamicin mit 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = Thln. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 3 Vol. H_2O) (Hesse, *A.* 20 oder flache, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Le $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem Alk Lösung reagirt neutral und ist inaktiv; die salzsaure Lösung is aus den Lösungen durch Alkalien in Flocken gefällt, welche bald Schwache Base; die Salze reagiren sauer. — $Ap = C_{19}H_{22}N_2O$. — Ap sich aus alkoholischen Lösungen in Körnern ab. — $(Ap.HCl)_2.PtCl_4 + 2$ bald krystallinisch werdender Niederschlag. — $Ap.HNO_3$. Derbe Kry

ıtriumtartrat gefällt. Die letzten Niederschläge halten das Cinchamidin, das man in saurer Lösung mit $KMnO_4$ behandelt, um eine Beimengung zu zerstören (HESSE). — ;n oder platte Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 230°. Unlöslich in sehr schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Die sche Lösung reagirt alkalisch. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von nd bei p = 2 und t = 15° ist $[\alpha]_D = -98{,}4°$. Die Lösung in verdünnter Schwefeluorescirt nicht. Giebt mit Chlor und NH_3 nicht die Chininreaktion. Liefert bei ·dation mit CrO_3 und H_2SO_4 Cinchoninsäure. — Salze: HESSE. — $C_{20}H_{26}N_2O.$ $2H_2O$. Derbe, rhombische Prismen. — $(C_{20}H_{26}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Blassgelber, r Niederschlag. — $C_{20}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Glänzende, orangefarbene Blättchen. — : $C_{20}H_{26}N_2O.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter m.

inchotin $C_{19}H_{24}N_2O$. *Vorkommen.* In den Chinarinden; begleitet das Cinulfat (WILLM, CAVENTOU, *A. Spl.* 7, 248; BÖHRINGER, FORST, *B.* 14, 1266; vrgl. 20; vrgl. HESSE, *A.* 166, 256). — *Darstellung.* Man behandelt eine verd. Lösung von Cinchoninsulfat, in der Kälte, mit Chamäleonlösung. Hierbei wird das Cinchonin oxydirt, das Cinchotin unverändert bleibt. Zur Trennung des Cinchotins vom Cinchonidin ich die Sulfate (B., F.). Vom Cinchonin trennt man es durch Darstellung des Disulfates; .ndisulfat ist in Alkohol weniger löslich als Cinchotinsulfat (B., F., *B.* 15, 520). — Prismen und Schüppchen. Schmelzp.: 268° (W., C.); cor. 277,3° (SKRAUP, *A.* 197, Löst sich bei 16° in 1360 Thln. Wasser; bei 20° in 534 Thln. Aether (HESSE); ohol (von 90%) löst bei 15° 7,25 g (W., C.). Rechtsdrehend. Wird, in der Kälte, MnO_4 nur sehr langsam angegriffen. Giebt mit Chromsäuregemisch Cinchoninsäure. lze: FORST, BÖHRINGER, *B.* 14, 436, 1266. — Ci = $C_{19}H_{24}N_2O$. — $Ci.HCl + 2H_2O$. ädelchen. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 10° in 47,2 Thln. Wasser. — Ci.2HCl. e. Schwer löslich in Weingeist, sehr leicht in Wasser. — $Ci.2HCl.PtCl_4$. Orangerothe körner (SKRAUP). — $Ci.HBr + 2H_2O$. — Ci.2HBr. Nadelförmige Prismen. — Ci.HJ Nadeln. — $Ci.HNO_3 + H_2O$. Scheidet sich als Oel ab, das allmählich zu Krysı erstarrt. — $Ci_2.H_2SO_4 + 12H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Tafelförmige, ale Prismen (aus Alkohol). 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 13° in 30,5 Thln. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$ (F., B.). Krystalldrusen. 1 Thl. krystalliılz löst sich bei 10° in 86 Thln. Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. rmige Prismen, in Wasser leicht löslich. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 16° Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{19}H_{24}N_2O.C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Nadeln. 1 Thl. krystallialz löst sich bei 16° in 78 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{19}H_{24}N_2O.CNSH$. Lange ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in conc. Rhodankaliumlösung. zoat $C_{19}H_{24}N_2O.C_7H_6O_2$. Kleine Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. **dmethylat** $C_{19}H_{24}N_2O.CH_3J$. Krystalle. Wird von kalter Kalilauge nicht zer-, B.).

ydrocinchonin $C_{19}H_{24}N_2O$. *Vorkommen.* In der China cuprea (HESSE, *B.* 15, - Schmelzp.: 256°. — $C_{19}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbes, amorphes Pulver.

Conchinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *Vorkommen.* Begleitet das Chinamin in den Rinden ıchona succirubra und C. rosulenta (HESSE, *A.* 209, 62; OUDEMANS, *A.* 209, 38). *stellung.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Chinamins wird verder Rückstand mit Ligroïn ausgekocht und die erkaltete und filtrirte Ligroïnlösung mit ssigsäure behandelt. Die saure Lösung übersättigt man mit verd. Natronlauge, löst den warmem Wasser gewaschenen Niederschlag in heißem Alkohol und sättigt die Lösung petersäure (gleiche Volume Säure und Wasser). Das nach einigen Tagen auskrystallisirte aminnitrat krystallisirt man aus kochendem Wasser um, löst es in heißem Alkohol (von ınd fällt mit NH_3 (HESSE). Nach OUDEMANS bindet man das Gemenge von Chinamin nchinamin an Oxalsäure. Das Conchinaminsalz ist bedeutend schwerer löslich als das insalz. — Trikline Krystalle (aus Weingeist von 80%). Schmelzp.: 121° (H.), 123° Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in starkem Weingeist und $CHCl_3$. 100 Thle. ist (von 91%) lösen bei 19° 13,5 Thle.; 100 Thle. (von 41%) lösen bei 18° 0,38 O.). 100 Thle. Aether lösen bei 15° 13,5 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 18° ıle.; 100 Thle. CS_2 lösen bei 18° 6,05 Thle. Conchinamin (O.). Die alkoholische reagirt stark basisch. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol von 97% bei 1 p = 2 ist $[\alpha]_D = +204{,}6°$ (H.). Das Drehungsvermögen schwankt je nach dem ndten Lösungsmittel von 178—205° (O.). Verhält sich gegen $PtCl_4$, $AuCl_3$, Salhwefelsäure wie Chinamin.

.lze: HESSE; OUDEMANS. — Co = $C_{19}H_{24}N_2O_2$. — Co.HCl. Oktaëdrische Krystalle; ziemcht löslich in Wasser, *sehr leicht* in Alkohol (H.). Ist amorph (O.). — $Co.2HCl.PtCl_4$. *Gelber, flockiger Niederschlag;* wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in verd. Salzs...

säure (H.). Hält $3H_2O$ (O.). — $Co.HClO_3$. Monokline Nadeln. Löst sich bei 16° in 104 Thln. Wasser; wenig löslich in kaltem Alkohol (O.). — $Co.HClO_4$. Lange, monokline Nadeln. Löst sich bei 16° in 396 Thln. Wasser (O.). — $Co.HBr$. Monokline Krystalle. Löslich bei [illegible] in 25,8 Thln. Wasser (O.). — $Co.HJ$. Blättchen. Löst sich bei 16° in 106 Thln. Wasser, viel leichter in heißem Wasser und Weingeist. — $Co.HNO_3$. Rhombische Krystalle. Löslich bei 15° in 76,1 Thln. und bei 100° in 8,1 Thln. Wasser (O.). Etwas leichter löslich in Alkohol. — $(Co)_2.H_2SO_4$. Sehr lange Prismen (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Formiat $Co.CH_2O_2$. Monokline Krystalle; löslich bei 15° in 10,77 Thln. Wasser (O.). — Acetat $Co.C_2H_4O_2$. Große, tetragonale Krystalle. Löst sich bei 13,5° in 10,11 Thln. Wasser; viel leichter in Alkohol (O.). — Oxalat $(Co)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle; löslich in 82,33 Thln. Wasser von 17° (O.); viel leichter löslich in Weingeist. Schmilzt bei 163° und verwandelt sich zunächst in Chinamicinoxalat und dann in Apochinaminsalz (H.). — Das Dioxalat ist amorph. — Das Tartrat ist amorph und in kaltem Wasser sehr löslich (O.). — Chinasaures Conchinamin $C_{19}H_{24}N_2O.C_7H_{12}O_6 + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.).

20. **Hydrochinin** $C_{20}H_{26}N_2O_2 + xH_2O$. *Vorkommen.* Begleitet das Chinin in den Chinarinden (HESSE, *B.* 15, 856). — Wird aus den Salzen, durch NH_3, in Flocken gefällt, die bald krystallinisch erstarren. Scheidet sich aus der Lösung in Alkohol und Aether amorph aus. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Chlor und NH_3 die Chininreaktion. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung schwer angegriffen. — $C_{20}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher, gelber Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. — $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. In einer wässrigen Lösung mit 4 Mol. HCl ist für $t = 15°$ und $p = 4$ (wasserfreies Salz) $[\alpha]_D = -222,5°$. — Tartrat $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, aber leichter als neutrales Chinintartrat.

21. **Dicinchonin** $C_{38}H_{44}N_4O_2$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Cinchonin, Cinchonidin und Homocinchonidin, in der Rinde von Cinchona rosulenta (HESSE, *B.* 10, 2156). — Amorph. Stark rechtsdrehend. Die Salze sind amorph.

22. **Diconchinin** $C_{40}H_{46}N_4O_3$. *Vorkommen.* Findet sich in fast allen Rinden und ist der wesentliche Bestandtheil des käuflichen Chinoïdins. Das „amorphe Alkaloïd" aus den Chinarinden ist hauptsächlich Diconchinin (HESSE, *B.* 10, 2155). — Amorph. Rechtsdrehend. Verhält sich gegen Chlorwasser und NH_3 wie Chinin. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt. Wandelt sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure nicht in Chinicin um. Bildet amorphe Salze.

23. **Javanin.** *Vorkommen.* In der Rinde von Cinchona Calisaya var. javanica (HESSE, *B.* 10, 2162). — Rhombische Blättchen (aus Wasser). Löst sich sehr leicht in Aether, krystallisirt aber nicht beim Verdampfen desselben. Löst sich in verd. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe. — Das neutrale Oxalat krystallisirt in Blättchen.

24. **Paricin** $C_{16}H_{18}N_2O + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* Neben Chinin, Cinchonin, Chinamin u. s. w. in der Rinde von Cinchona succirubra von Darjeeling (HESSE, *A.* 166, 263; *J.* 1879, 793; vrgl. WINKLER, *Berz. Jahresb.* 27, 338; *J.* 1852, 536). — *Darstellung.* Die aus der Rinde dargestellten Basen werden in verd. Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Hierbei fällt Paricin aus, das man mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt. Dadurch bleibt Paricinsulfat ungelöst; man zerlegt es mit Soda, löst die freie Base in Aether und fällt durch wenig Ligroïn Unreinigkeiten und dann durch mehr Ligroïn das Paricin aus (HESSE, *J.* 1879, 793). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 130° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., sehr schwer in Wasser und Ligroïn. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter, reagirt schwach alkalisch und ist inaktiv. — $(C_{16}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblicher, amorpher Niederschlag (H.).

17. Alkaloïde der **Coca**-Blätter (Erythroxylon Coca *Lam.*) (NIEMANN, *J.* 1860, 386; W. LOSSEN, *A.* 133, 351): 1. **Cocaïn** $C_{17}H_{21}NO_4$. *Darstellung.* Die Cocablätter werden mit Wasser bei 60—80° ausgezogen, die Lösung mit Bleizucker gefällt und das Filtrat vom Bleiniederschlage durch Glaubersalz vom Blei befreit. Man giebt dann Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt mit Aether aus, welcher das Cocaïn aufnimmt. Man bindet dasselbe an Salzsäure, reinigt das salzsaure Salz durch Dialyse und krystallisirt die freie Base aus Alkohol um (LOSSEN). — Monokline, vier- bis sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Löslich bei 12° in 704 Thln. Wasser (L.); leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure in Benzoësäure, Ecgonin und Holzgeist. $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_9H_{15}NO_3 + CH_3.OH$.

Salze: LOSSEN. $Co = C_{17}H_{21}NO_4$. — $Co.HCl$. Kurze Prismen (aus Alkohol). — [illegible]

l₄. Flockiger, weißgelber Niederschlag. Krystallisirt aus heißer, verdünnter Salzsäure in mikroskopischen Blättchen. — Co.HCl.$AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag; scheidet leicht metallisches Au ab. — Dioxalat $C_{17}H_{21}NO_4.C_2H_2O_4$. Federartige Krystalle.

Ecgonin $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt Cocaïn mit concentrirter Salzsäure auf 100°, im Rohr (LOSSEN). — Monokline Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt 198° unter Bräunung. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Alkohol auf 200° entsteht jodwasserstoffsaures Ecgonin, aber kein Methylderivat. — Das salzsaure Salz ist in Alkohol kaum löslich. — $(C_9H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. In Wasser leicht löslich; wird aus der wässrigen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol in langen, orangerothen Spießen abgeschieden.

?. **Hygrin.** *Vorkommen.* Findet sich, neben Cocaïn, in den Cocablättern (LOSSEN, 121, 374; 133, 352). — Flüssig; mit Wasserdämpfen flüchtig. Reagirt stark alkalisch.

Colchicin $C_{17}H_{19}NO_5$. *Vorkommen.* In den Samen der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale) (GEIGER, *A.* 7, 274). — *Darstellung.* Man erschöpft die Samen mit Alkohol von 90%, verdampft den Auszug zum Syrup, giebt die 20fache Menge Wasser hinzu, filtrirt und fällt das Filtrat mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch Natriumphosphat vom Blei befreit und dann mit Gerbsäurelösung partiell gefällt, wobei die ersten und letzten Niederschläge beseitigt werden. Die mittleren Fällungen werden mit PbO eingetrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen. Mit dem gewonnenen Colchinin wiederholt man die partiellen Fällungen durch Gerbsäure (HÜBLER, *J.* 1864, 450). — Schwefelgelbe, amorphe Masse. Schmelzp.: 140° (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt intensiv bitter. Sehr giftig (SCHROFF, *J.* 1856, 550). Reagirt neutral; wird nicht gefällt durch $PtCl_4$. Conc. Schwefelsäure färbt sich, in Berührung mit Colchicin, dunkelgrün, dann gelb; fügt man einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so wird die Lösung dunkelblau, violett, braun und zuletzt wieder gelb. Wandelt sich beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure um in

Colchiceïn $C_{17}H_{19}NO_5$ (OBERLIN, *J.* 1856, 548; HÜBLER). Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (O.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Reagirt sauer; zerlegt kohlensaure Salze und verbindet sich mit Basen. Färbt sich mit Eisenchlorid grün. — $Ba(C_{17}H_{18}NO_5)_2$. Amorph (H.). — Die Kupferverbindung ist krystallisirbar.

Eigenschaften und Nachweis des Colchicins: DANNENBERG, *Fr.* 18, 129.

. **Conessin** (WRIGHTIN) $C_{26}H_{42}N_2O$ (?). *Vorkommen.* In den Samen der Rinde („Conessi-Rinde") von Wrightia antidysenterica *R. Br.* (Indien, Ceylon) (STENHOUSE, 1864, 456; HAINES, *J.* 1865, 460). Wird den Samen durch Alkohol entzogen. — Amorphes Pulver, unlöslich in Aether und CS_2, löslich in Alkohol und in heißem Wasser. Die Salze sind amorph.

). **Coniin** $C_8H_{17}N = C_3H_7.CH\langle{}^{C_2H_4}_{C_2H_4}\rangle NH$ (?). *Vorkommen.* In allen Theilen von Conium maculatum (Schierling), besonders in den Samen (GEIGER, *Berz. Jahresb.* 12, 220), neben homologen Basen $C_7H_{15}N$ und besonders $C_9H_{19}N$ (KEKULÉ, PLANTA, *A.* 89, 153).

Darstellung. Man zieht Schierlingssamen mit essigsäurehaltigem Wasser aus, verdunstet den Auszug im Vacuum zum Syrup und behandelt diesen mit Magnesia und Aether (SCHORM, *B.* , 1766). Die ätherische Lösung, über K_2CO_3 entwässert, liefert bei der Destillation erst Coniin, dann Conhydrin (WERTHEIM, *A.* 100, 328). — Höchst durchdringend, stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 163,5° bei 739 mm (WERTHEIM, *A.* 123, 157). Siedep.: 170°; spec. Gew. = 0,846 bei 12,5° (PETIT, *B.* 10, 896). Siedep.: 168—169°; spec. Gew. = 0,886 (SCHORM). Rechtsdrehend $[\alpha]_D = 10,63°$ (PETIT). Löslich in 100 Thln. kalten Wassers (GEIGER), die Lösung trübt sich beim Erhitzen. Löslich in 90 Thln. Wasser und nimmt selbst bis zu 25% Wasser auf (SCHORM). Leicht löslich in Aether, in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol, wenig in CS_2 (BLYTH, *A.* 70, 77). Feuchtes Coniin reagirt stark alkalisch. Leicht flüchtig. Sehr giftig (vrgl. CHRISTISON, *A.* 17, 348; 19, 58). Oxydirt sich sehr leicht; verharzt an der Luft; bei der Oxydation mit HNO_3, CrO_3 oder Bromwasser entsteht Normalbuttersäure (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 217; vrgl. BLYTH). Auch eine Monocarbopyridinsäure scheint aus Coniin gebildet zu werden (WYSCHNEGRADSKY, 13, 2316). Verbindet sich direkt mit N_2O_3 zu einem Körper, der durch Wasser in Salpetersäure und Azoconhydrin zerlegt wird. Gegen Alkyljodide und Aldehyde verhält sich Coniin wie eine Imidbase. — $C_8H_{17}N.HCl$. Rhombische Krystalle (PETERS, 100, 335; ZEPHAROWICH, *J.* 1863, 434). Sehr leicht löslich in Alkohol (HOFMANN, *B.* 14, 7). Löslich in 2 Thln. Wasser (PETIT, *J.* 1878, 898). — $C_8H_{17}N.2HgCl_2$. Hellcitronengelber Niederschlag, der an der Luft fest wird. Unlöslich in Wasser (BLYTH). — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle, löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (ORTIGOSA, *A.* 42, 314).

abgeschieden, ist flüssig und siedet bei 162°. — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$.
Nadeln; schmilzt bei 100° zu einer tieforangerothen Flüssigkeit. — $C_{10}H_{21}N.H$

Trimethylconyliumjodid $C_{11}H_{24}NJ = C_8H_{15}N(CH_3)_3J$. *Darstel*
methylconiin und CH_3J (HOFMANN). — Die freie Base, aus dem Jodür
schieden, zerfällt bei der Destillation in Dimethylconiin, Trimethy
C_8H_{14} und Holzgeist. — $(C_{11}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Glänzende Blättchen. S
Wasser, etwas leichter in Weingeist. — $C_{11}H_{24}NJ$. Aeufserst leicht löslich in
lutem Alkohol.

Aethylconiin $C_{10}H_{21}N = C_8H_{16}(C_2H_5)N$. *Bildung.* Das Jodid C_8
steht leicht beim Erhitzen von Coniin mit C_2H_5J auf 160° (PLANTA, K
freie Aethylconiin, aus dem Jodür mit Kalilauge abgeschieden, ist flü
wenig löslich (in kaltem mehr als in warmem). — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl$
alkoholischen Lösung durch Aether als gelbes Krystallpulver gefällt.

Methyläthylconiin $C_{11}H_{25}NO = C_8H_{16}(C_2H_5)(CH_3)N.OH$. *Bildu*
entsteht bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Methylconiin (PLANT.
krystallisirt unverändert aus Kalilauge. Beim Behandeln mit Silb
das freie Methyläthylconiin. — Die freie Base reagirt stark alkalisch und
bitter. Zerfällt bei der Destillation in Methylconiin, Aethylen und Was
Erhitzen mit C_2H_5J wieder das Jodid $C_{11}H_{24}NJ$. — $C_{11}H_{24}NCl + 3HgCl$
Niederschlag; ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Aus der Lösung in
scheiden sich beim Stehen grofse Krystalle der Verbindung $C_{11}H_{24}NCl +$
$(C_{11}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Oktaëder; wenig löslich in kaltem Wasser, unlösl
$C_{11}H_{24}NCl.AuCl_3$. Schwefelgelber, flockiger Niederschlag, der bald kryst
$C_{11}H_{24}NJ$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich i

Diäthylconiin $C_{12}H_{27}NO = C_8H_{16}(C_2H_5)_2N.OH$. *Bildung.* Das J
Aethylconiin und C_2H_5J (PLANTA, KEKULÉ). — $(C_{12}H_{26}NCl)_2.PtCl_4$. Kr
Jodür bildet kleine Krystalle; es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkoh

Aethoxylconiin (Conyläthylalkin) $C_{10}H_{21}NO = OH.CH_2.CH$
dung. Das salzsaure Salz entsteht aus Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2$
(LADENBURG, *B.* 14, 2409). — Flüssig. Siedep.: 240—242°.

Coniin und Aldehyde (SCHIFF, *B.* 6, 143). Coniin verbindet si
säurealdehyden nach dem Schema: $2C_8H_{16}.NH + C_nH_mO = C_nH_m($
Die Verbindungen sind indifferent oder sehr schwach basisch. Gleichze
densationsprodukte gebildet; mit Acetaldehyd entsteht viel Aldehydharz

Nitrosoconiin (Azoconhydrin) $C_8H_{16}N_2O = C_8H_{16}.N(NO)$. *B*
absorbirt salpetrige Säure unter Bildung einer sehr unbeständigen Ve
N_2O_3, welche durch Wasser sofort zerlegt wird in salpetrige Säure (?)
(WERTHEIM, *A.* 123, 157; 130, 269). $C_8H_{17}N.N_2O_3 = C_8H_{16}N_2O + HN$

Das Sulfat bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, flache Prismen. — $(C_8H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hyacinthrothe, rhombische Krystalle.

Aethylconhydrin $C_{10}H_{21}NO = C_8H_{16}(C_2H_5)NO$. *Bildung.* Conhydrin verbindet sich lebhaft mit Aethyljodid zu $C_8H_{17}NO.C_2H_5J$ (WERTHEIM, *J.* 1863, 435). Das aus dieser Verbindung durch Kali abgeschiedene Aethylconhydrin ist ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel, das unzersetzt destillirt und sich in Aether leichter als Conhydrin löst. — $C_{10}H_{21}NO.HJ$. Krystallmasse, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylconhydrin. Das Jodür $C_8H_{16}(C_2H_5)_2NO.J$ entsteht leicht aus Aethylconhydrin und C_2H_5J (WERTHEIM). Dasselbe bildet kleine, diamantglänzende Krystalle. Es wird durch Kalilauge aus der wässrigen Lösung gefällt. Mit Silberoxyd liefert es die stark kaustische freie Base. — Das Platinsalz ist ein hellweingelber Niederschlag, der aus heißem Wasser in orangerothen Krystallen anschiefst.

Paraconiin $C_8H_{15}.N$ (SCHIFF, *A.* 157, 352; 166, 88). *Bildung.* Beim Erhitzen von Butyraldehyd mit Ammoniak. $2C_4H_8O + NH_3 = C_8H_{15}N + 2H_2O$ (SCHIFF). Aus Butylidenchlorid $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl_2$ und alkoholischem Ammoniak bei 180° (MICHAEL, GUNDELACH, *Am.* 2, 172). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Vol. Butylidenbromid (aus Butyraldehyd und PCl_3Br_2 bereitet) und 4 Vol. starken, alkoholischen Ammoniaks auf 200° (MICHAEL, *B.* 14, 2105). — Bernsteingelbe Flüssigkeit. Riecht wie Coniin. Siedep.: 168—170° (cor.); spec. Gew. = 0,913 bei 0°; = 0,899 bei 15°; = 0,842 bei 90°. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether; sehr wenig löslich in kaltem Wasser; die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Inaktiv. Ebenso giftig wie Coniin. Die Salze krystallisiren schwer. Verhält sich gegen Aldehyde und Alkyljodide wie eine Nitrilbase; die Verbindung mit C_2H_5J wird durch Ag_2O, aber nicht durch Kali zerlegt. Paraconiin wird von Natriumamalgam nicht angegriffen; Zinn und Salzsäure wirken langsam ein und erzeugen eine sekundäre Base (MICHAEL). — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Pomeranzengelbe Krystalle. Löslich in viel Wasser; die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei 50°. Unlöslich in Aetheralkohol.

Paradiconiin $C_{16}H_{27}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Paraconiin, bei mehrmonatlichem Stehen eines Gemenges von 1 Vol. Butyraldehyd und 5—6 Vol. alkoholischen Ammoniaks bei 25—55° (SCHIFF, *A.* 166, 99). — Flüssig. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 0,915 bei 15°. Etwas löslich in Wasser, in kaltem mehr als in warmem. Riecht schwächer als Paraconiin. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind amorph. Das Platindoppelsalz ist amorph und löslich in Aetheralkohol. Wirkt auf Aldehyde nicht ein. Giebt mit C_2H_5J das Jodür einer Ammoniumbase.

Methylparaconiin. *Bildung.* Beim Erhitzen von Butylidenchlorid $C_3H_7.CHCl_2$ mit alkoholischer Methylaminlösung auf 180° (MICHAEL, GUNDELACH, *Am.* 2, 172). — Identisch mit dem natürlich vorkommenden Methylconiin (?).

21. Corydalin $C_{18}H_{19}NO_4$. *Vorkommen.* In den Wurzelknollen von Bulbocapnus cavus *Bernh.* (Corydalis tuberosa *D. C.*) (WACKENRODER, *Berz. Jahresb.* 7, 220; RUICKHOLDT, *A.* 64, 369; J. MÜLLER, *J.* 1859; 570; H. WICKE, *A.* 137, 274). — *Darstellung.* Die zerkleinerte Wurzel wird wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei 50° ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat durch H_2SO_4 entbleibt. Man fällt nun mit phosphorwolframsaurem Natrium, verdampft den Niederschlag mit Wasser und Kreide zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Das freie Corydalin wird wiederholt aus Aetheralkohol umkrystallisirt (WICKE). — Kurze Prismen oder feine Nadeln. Schmelzp.: 130° (WICKE). Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w., ziemlich schwer in Alkohol. Wird aus den Lösungen durch Alkalien gefällt; der Niederschlag löst sich in überschüssiger Natronlauge. — Nitrilbase.

Salze: WICKE. — $C_{18}H_{19}NO_4.HCl + 5H_2O$. Nadeln. Scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in verdünnter Salzsäure in kleinen, wasserfreien Nadeln ab, die sich schwerer in Wasser lösen als das wasserhaltige Salz. — $(C_{18}H_{19}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{19}NO_4.H_2SO_4$. Nadelförmige Prismen; wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylcorydalin. Das Jodür $C_{18}H_{19}NO_4.C_2H_5J$ entsteht leicht aus Corydalin und C_2H_5J (WICKE). Es bildet Krystalle, die sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol lösen. Es wird aus der wässrigen Lösung durch Natron unverändert gefällt. Mit Ag_2O liefert es das stark alkalische Aethylcorydalin, das mit Aethyljodid wieder das Jodür $C_{18}H_{19}NO_4.C_2H_5J$ regenerirt.

22. Crossopterin. *Vorkommen.* In der Rinde von Crossopterix Kotschyana Fenzl. (Abessinien). — Amorph, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Platin- und Golddoppelsalz sind amorphe, gelbe Niederschläge.

23. Curarin $C_{18}H_{35}N$ (SACHS, *A.* 191, 254). *Vorkommen.* An Schwefelsäure [illegible] im Curare (dem Pfeilgift der Indianer), welches durch Auskochen einer Strychnos [illegible] Wasser bereitet wird (vrgl. PREYER, *Z.* 1865, 381). — *Darstellung.* Der [illegible] des Curare wird mit nicht überschüssigem Kaliumquecksilberjodid gefält und der [illegible] unter Wasser, bei 60° mit H_2S zerlegt. — Färbt sich mit Vitriolöl roth. — [illegible] Wunden eingeführt, stark giftig. — $(C_{18}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichweißer [illegible] Zersetzt sich sehr bald unter Violettfärbung. — Pikrat $C_{18}H_{35}N.C_6H_3(NO_2)_3O$ [illegible] Niederschlag.

24. Cytisin $C_{20}H_{27}N_3O$. *Vorkommen.* In den Samen von Cytisus Laburnum [illegible] (HUSEMANN, *Z.* 1869, 677). — *Darstellung.* Die Samen werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser kalt macerirt, die Lösung mit Kalk nahezu neutralisirt, mit Bleiessig gefällt [illegible] Filtrat durch H_2S entbleit; dann mit Soda neutralisirt und concentrirt. Man fällt [illegible] Gerbsäure, zerlegt den Niederschlag durch Bleiglätte, verdunstet zur Trockne und [illegible] Alkaloïd durch Alkohol (von 85%) aus. Die alkoholische Lösung wird zum Syrup [illegible] dieser mit HNO_3 stark angesäuert und mit 6—8 Vol. absoluten Alkohols [illegible] scheidet sich Cytisinnitrat aus, das man durch Kochen mit möglichst conc. Kalilauge [illegible] Strahlig-krystallinische Masse (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 154,5 [illegible] limirt bei vorsichtigem Erhitzen in dünnen Nadeln und Blättchen. In jedem [illegible] niss löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 [illegible] starke Base; treibt das Ammoniak, schon in der Kälte, aus seinen Salzen aus. [illegible] Bromwasser erzeugt, selbst bei großer Verdünnung, einen orangegelben Niederschlag. Die Salze sind meist sehr leicht löslich und zerfließlich. — $C_{20}H_{27}N_3O.3HCl$ [illegible] $C_{20}H_{27}N_3O.2HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag, kaum löslich in Wasser, leicht in [illegible] $(C_{20}H_{27}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, mikroskopische Nadeln. Wenig löslich in kaltem [illegible] und noch weniger in Alkohol. — Mit überschüssigem Platinchlorid entsteht die in gelben [illegible] krystallisirende, löslichere Verbindung $C_{20}H_{27}N_3O.4HCl.2PtCl_4$. — $C_{20}H_{27}N_3O.2HCl.2$[illegible] Flockiger Niederschlag, der sich bald in feine Nadeln umwandelt. — $C_{20}H_{27}N_3O.(HNO_3)_3$ + [illegible] Dicke, monokline Prismen (CALDERON, *J.* 1880, 370). Löslich in weniger als dem gleichen [illegible] wicht siedenden Wassers; viel weniger in kaltem.

25. Alkaloïde in den Samen von **Delphinium Staphisagria.**

1. **Delphinin** $C_{22}H_{35}NO_6$. *Vorkommen.* In den Samen von Delphinium Staphisagria (LASSAIGNE, FENEULLE, *Berz. Jahresb.* 1, 97; 4, 191; COUERBE, *A.* 9. [illegible] ERDMANN, *J.* 1864, 450; MARQUIS, *J.* 1877, 894). — *Darstellung.* Man behandelt [illegible] der (grauen oder kastanienbraunen) Samen (die schwärzlichen sind sehr arm an Del[illegible] COUERBE) mit 4—8 Thln. Alkohol (von 90%), dem 5—10 g Weinsäure zugesetzt [illegible] destillirt den Alkohol im Vacuum ab, schüttelt den Rückstand mit Ligroïn, übersättigt dann [illegible] und schüttelt mit Aether aus. Der Aether entzieht dem Niederschlag Delphinin, Delphinoïdin [illegible] Delphisin. Durch $CHCl_3$ wird dann Staphisagrin aufgenommen. Aus der ätherischen [illegible] krystallisirt zunächst Delphinin (MARQUIS). — Rhombische Krystalle. Löslich bei [illegible] 50000 Thln. Wasser, 20,8 Thln. Alkohol (von 98%), 11,1 Thln. Aether und 1[illegible] $CHCl_3$ (M.). Inaktiv. Reagirt schwach alkalisch. Verreibt man eine kleine [illegible] Delphinin mit 1—2 Vol. Aepfelsäure und giebt etwas Vitriolöl hinzu, so wird d[illegible] orangefarben, nach einigen Stunden dunkelrosenroth und schließlich schmutzig [illegible] blau (TATTERSALL, *J.* 1880, 955).

Salze: MARQUIS. — ERDMANN hatte dem Delphinin die Formel $C_{24}H_{35}NO_2$ [illegible] — $C_{22}H_{35}NO_6.2HCl$. — $C_{22}H_{35}NO_6.HCl.AuCl_3$. — $C_{22}H_{35}NO_6.HJ.HgJ_2$. — $(C_{22}H_{35}NO_6$[illegible] — $(C_{22}H_{35}NO_6)_2.H_2SO_4$.

2. **Delphinoïdin** $C_{42}H_{68}N_2O_7$. *Darstellung.* Scheidet sich aus der ätherischen [illegible] lauge von der Darstellung des Delphinins aus (MARQUIS). — In jedem Verhältnisse [illegible] Alkohol; löslich in 6475 Thln. Wasser und in 3 Thln. absoluten Aethers; leic[illegible] in $CHCl_3$. Inaktiv. Versetzt man es mit 1 Tropfen concentrirter Zuckerlö[illegible] giebt dann 1 Tropfen Vitriolöl hinzu, so entsteht ein gelbbrauner Fleck, der [illegible] einer Spur Wasser grün wird (R. SCHNEIDER, *Fr.* 12, 219). Mit Schwefel[illegible] Bromwasser entsteht eine violette Färbung (M.). — Reaktion auf Delphini[illegible] noïdin ?): TATTERSALL, *Fr.* 20, 118.

Salze: MARQUIS. De = $C_{42}H_{68}N_2O_7$. — De.2HCl. — De.2HCl.2$AuCl_3$. — [illegible] — De.H_2SO_4. — Acetat $C_{42}H_{68}N_2O_7.2C_2H_4O_2$.

3. **Delphisin** $C_{27}H_{46}N_2O_4$ (?). Krystalle. Zeigt dieselben Farbenreaktionen [illegible] Delphinoïdin und hat auch annähernd dieselbe Löslichkeit in Alkohol und CH[illegible]

4. **Staphisagrin** $C_{22}H_{33}NO_5$. Unterscheidet sich von den übrigen Alkaloïd[illegible] Delphiniumsamen durch seine geringe Löslichkeit in Aether (COUERBE, [illegible] MARQUIS). — Amorph; löslich in 200 Thln. Wasser und 855 Thln. Aether [illegible]

hältniss löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Inaktiv. Färbt sich mit Schwefel-Bromwasser vorübergehend schwach röthlich.
: MARQUIS. St $= C_{22}H_{33}NO_5$. — St.HCl. — St.HCl.$AuCl_3$. — St.HgJ_2 (?). — — $St_2.H_2SO_4$. — Acetat $C_{22}H_{33}NO_5.C_2H_4O_2$.

.oïde der **Dita**-Rinde. Die Dita-Rinde stammt von der auf den Philippinen n Apocinee Echites scholaris *L.* (Alstonia scholaris *Brown*) und wird als Fieber-utzt (JOBST, HESSE, *A.* 178, 49; HESSE, *A.* 203, 144).

min $C_{19}H_{19}NO_2$. *Darstellung.* Die durch Ligroïn entfettete Rinde wird mit sgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Soda übersättigt ether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung entzieht man das Ditamin durch ver-ıigsäure. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol, HCl_3, Benzol; löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren und wird daraus $_3$ in Flocken gefällt. — $(C_{19}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, amorpher, flockiger g.

tamin (Ditaïn) $C_{22}H_{28}N_2O_4 + 4H_2O$ (HESSE; HARNACK, *B.* 11, 2004). *Dar-* Die alkalisch gemachte Lösung des Ditarindenextraktes, aus welcher durch Aether n extrahirt worden ist, wird mit festem Kali versetzt und mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. formlösung wird verdunstet und der Rückstand mit wenig conc. Salzsäure versetzt. sich salzsaures Echitamin aus, das man aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt nc. Kalilauge zerlegt (HESSE). — Dicke, glasglänzende Prismen (aus absolutem der wässrigem Aceton). Verliert im Exsiccator $1H_2O$ und bei 80° noch $2H_2O$. ei 105° alles Krystallwasser, reagirt aber dann nicht mehr alkalisch. Die ent-Base liefert beim Lösen in HCl dasselbe Salz wie die wasserhaltige Base. Ziem-löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, äußerst wenig löslich in nlöslich in Ligroïn. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 206°. Linksdrehend; für g von $(C_{22}H_{28}N_2O_4.4H_2O)p = 2$ in Alkohol (von 97 %) ist $[\alpha]_D = -28,8°$ (H.). :ark alkalisch; fällt Kupfer- und Bleioxyd aus den Salzen; wird aus der einer Salze durch NH_3 nicht gefällt (Unterschied von Ditamin). Beim Ver-Chlornatrium wird Natron frei, indem salzsaures Echitamin ausfällt. Schmeckt '. Färbt sich mit Vitriolöl intensiv purpurroth. Zersetzt sich beim Kochen Salzsäure, unter Bildung eines FEHLING'sche Lösung reducirenden Alkaloïds ĸ, *B.* 13, 1648; HESSE, *B.* 13, 1841). — Die Salze krystallisiren meist gut.
e: HESSE. E $= C_{22}H_{28}N_2O_4$. — E.HCl. Glänzende Nadeln; schwer löslich in sser; fast unlöslich in conc. Salzsäure und Kochsalzlösung. — $(E.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. :kiger Niederschlag. — E.HBr. Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. — E.HJ. .ufserst schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{22}H_{28}N_2O_4)_2.C_2H_2O_4$. Krystall-ır leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in absolutem Alkohol. — $C_{22}H_{28}N_2O_4.H_2CO_3$. Eichitamin absorbirt, in Alkohol oder Aether gelöst, sehr leicht CO_2. Es scheidet icarbonat ab, das sich beim Kochen mit Wasser etwas zersetzt. Bei 100—110° ver-e Kohlensäure und das Krystallwasser.

chitamin $C_{22}H_{28}N_2O_5$ (?). *Bildung.* Beim Abdampfen einer wässrigen Echit-g an der Luft oder beim Erhitzen der freien Base auf 110—120°. — Sehr schwer heifsem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Salzsäure. Löst sich in conc. ure mit Purpurfarbe. Das salzsaure Salz bildet bräunliche Tropfen. Das pelsalz zersetzt sich leicht.

.**tenin** $C_{20}H_{27}NO_4$. *Darstellung.* Wird aus dem alkoholischen Extrakt der Dita-sich mit Echitamin ausgezogen und bleibt beim Fällen des Echitamins mit Salzsäure Man übersättigt die Mutterlauge mit Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus (HESSE). iche, amorphe Masse. Schmilzt oberhalb 120°. Leicht löslich in Alkohol, weniger ', fast gar nicht Ligroïn. Löst sich, frisch gefällt, leicht in $CHCl_3$ und Aether. kalisch. Die Salze sind amorph. — $(C_{20}H_{27}NO_4.HCl)_2.HgCl_2 + 2H_2O$. Blassgelber, Niederschlag. — $(C_{20}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag.

in. *Vorkommen.* Ist der wirksame Bestandtheil der Brechwurzel (Radix hae) von Cephaëlis Ipecacuanha (Brasilien, Neu-Granada) (PELLETIER, MAGENDIE, 4, 172; GLÉNARD, *A. ch.* [5] 8, 233; LEFORT, *Z.* 1869, 414; LEFORT, F. WÜRTZ, 12, 277; PODWYSSOTZKI, *Fr.* 19, 481). — *Darstellung.* Ipecacuanhapulver wird Aether und dann mit Ligroïn entfettet und hierauf mit etwas Salzsäure zum dicken ührt. Man giebt Eisenchlorid (10—13 % vom Gewicht der Ipecacuanha) und über-Soda hinzu, lässt längere Zeit stehen und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherlösung *verdünnter Säure geschüttelt*, die saure Lösung mit Soda übersättigt und das freie *kochendem Ligroïn gelöst* (PODWYSSOTZKI). — Scheidet sich beim Verdunsten der

Lösung in Ligroïn, an der Luft, in Krusten ab, aus Alkohol oder Aether in [illegible] chen. Schmelzp.: 62—65° (P.). Leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, $CHCl_3$ schwer löslich in kaltem Ligroïn und Benzol; löslich in 1000 Thln. kaltem Wasser bitter. Färbt sich am Lichte rasch gelb. Wirkt stark brechenerregend; giftig.

Nach GLÉNARD kommt dem Emetin die Formel $C_{30}H_{44}N_2O_4$ zu, nach LEFORT WURTZ $C_{28}H_{40}N_2O_5$. — $C_{30}H_{44}N_2O_4.2HCl$. Krystalle (G.). — $C_{28}H_{40}N_2O_5.2HNO_3$. [illegible] Löslich in 100 Thln. kalten Wassers (L., W.).

Nach PODWYSSOTZKI sind die Emetinsalze amorph, glasartig und meist leicht löslich in Wasser und Alkohol, nur das Chromat und Nitrat sind schwer löslich.

28. Ergotinin $C_{35}H_{40}N_4O_6$. *Vorkommen.* Im Mutterkorn (TANRET, [illegible]). — *Darstellung.* Man zieht das Mutterkorn mit Alkohol von 95° [illegible], aus, versetzt [illegible] lischen Auszug mit Natron bis zur alkalischen Reaktion, destillirt [illegible] schüttelt den Rückstand mit Aether. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln [illegible] entfärbt, dann mit concentrirter Citronensäurelösung geschüttelt und [illegible] K_2CO_3 und Aether das Ergotinin entzogen. Man concentrirt die ätherische Lösung, [illegible] Ergotinin im Dunkeln auskrystallisiren und krystallisirt es aus Alkohol um. Oder [illegible] dampft die ätherische Lösung ganz zur Trockne, löst das freie Ergotinin in der kleinsten [illegible] kalten Alkohols und giebt das 30—40-fache Volumen Aether hinzu. Das krystallisirte [illegible] wird dann gefällt, während das amorphe gelöst bleibt. — Kleine prismatische Nadeln, [illegible] sich rasch am Lichte, namentlich in alkoholischer Lösung. Unlöslich in Wasser; bei 20° in 200 Thln. Alkohol (von 95%) und in 50—60 Thln. siedendem Alkohol; weniger löslich in Aether. Die Lösungen fluoresciren stark violett. Rechtsdrehend; in alkoholischer Lösung ist $\alpha_j = +335°$; in saurer Lösung ist das Drehungsvermögen [illegible] deutend geringer. Schwache Base; reagirt nicht alkalisch; die Salze reagiren [illegible] aus den Salzen durch Natron gefällt; der Niederschlag löst sich im Überschüssigen. Die Salze mit Mineralsäuren sind schwer löslich in Wasser und meist amorph. [illegible] giefst man Ergotinin mit etwas Essigäther und lässt Vitriolöl zufliessen, so [illegible] gelbrothe Färbung, die bald in violett und blau übergeht; charakteristisch. [illegible] $C_{35}H_{40}N_4O_6.HCl$. — $C_{35}H_{40}N_4O_6.HBr$.

Das amorphe Ergotinin findet sich in gröfserer Menge im Mutterkorn [illegible] krystallisirte. Es ist wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des krystallisirten, [illegible] gleicht ganz diesem, besitzt nur eine gröfsere Löslichkeit und ein geringeres [illegible] vermögen nach rechts. Es löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol.

Bestandtheile des Mutterkorns: DRAGENDORFF, PODWYSSOTZKI, [illegible] DRAGENDORFF, *J.* 1877, 944.

29. Erythrophleïn. *Vorkommen.* In der Rinde von Erythrophloeum guineense (HARDY, *Bl.* 26, 39), welche den Eingeborenen an der Westküste Afrikas zu[illegible] der Pfeile dient. — Das Alkaloïd kann der Rinde durch Alkohol und Weinsäure [illegible] werden. Es ist krystallinisch, löslich in Alkohol und Essigäther, wenig in Aether [illegible] Benzol. Giftig. Das salzsaure Salz krystallisirt.

30. Esenbeckin. *Vorkommen.* In der Rinde von Esenbeckia febrifuga [illegible] *J.* 1870, 885). — Krystallisirt in Oktaëdern.

31. Eserin (Physostigmin) $C_{15}H_{21}N_3O_2$. *Vorkommen.* In den Calabar-Samen von Physostigma venenosum (JOBST, HESSE, *A.* 129, 115; HESSE, [illegible]; vrgl. VÉE, *J.* 1865, 456). — *Darstellung.* Das frisch bereitete alkoholische Ex[illegible] barbohne wird mit $NaHCO_3$ und Aether behandelt, die ätherische Lösung mit [illegible] Schwefelsäure geschüttelt und die filtrirte, saure Flüssigkeit mit $NaHCO_3$ und Aether [illegible] (HESSE). — Firniss; wird bei 40° zähflüssig und ist bei 45° geschmolzen (H.). Leicht [illegible] Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in kaltem Wasser. Reagirt [illegible] Geschmacklos. Höchst giftig; bewirkt starke Contraktion der Pupille. [illegible] sehr leicht, schon beim Kochen mit Wasser an der Luft. Seine Lösung wird [illegible] kalklösung intensiv roth gefärbt. Auch durch Säuren wird Eserin leicht [illegible] $C_{15}H_{21}N_3O_2.HJ.HgJ_2$. Weifser Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in [illegible] daraus in kleinen Prismen krystallisirend. Schmelzp.: 75° (H.).

32. Fumarin. *Vorkommen.* Im Kraute von Fumaria officinalis (HANNON, [illegible] 550; PREUSS, *Z.* 1866, 414). — *Darstellung.* Das Kraut wird mit kochendem [illegible] schöpft, der wässrige Auszug mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, [illegible] angesäuert und mit metawolframsaurem Natrium gefällt. Den Niederschlag zerlegt [illegible] oxydhydrat (PREUSS). — Irreguläre, sechsseitige, monokline Säulen (aus [illegible]). Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, CS_2; unlöslich [illegible] Löst sich in Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe. Die Salze krystallisiren.

elsemin $C_{22}H_{38}N_2O_4$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Gelsemium sempervirens ..ALEY, *J.* 1870, 884; SONNENSCHEIN, *B.* 9, 1184). — *Darstellung.* Die Wurzel wird ..nem Gemisch aus 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether ausgezogen, die Lösung abdestillirt, ..ckstand mit Wasser behandelt und die wässrige Lösung durch Bleiessig gefällt. Das Fil..rd durch H_2S entbleit, mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Kali gefällt. Den Nieder.. löst man in Salzsäure, versetzt die Lösung mit Kali und schüttelt mit Aether aus (SONNEN..). — Amorphe, durchsichtige Masse. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, ..eicht in Aether und $CHCl_3$. Reagirt stark alkalisch. Schmeckt sehr bitter; giftig. .. man $K_2Cr_2O_7$ in eine Lösung von Gelsemin in Vitriolöl ein, so tritt an den Be..ngsflächen eine kirschrothe, ins Violette schillernde Färbung ein, die bald grün wird. ..ie Salze sind amorph. — $C_{22}H_{38}N_2O_4.HCl$. — $(C_{22}H_{38}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, ..ngelber Niederschlag, löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol.

..lkaloïde in **Glaucium luteum** (PROBST, *A.* 31, 241). 1. **Glaucin.** *Vorkommen.* In dem Kraute von Glaucium luteum. — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Essig.. zerstossen, der Saft ausgepresst, erwärmt und, nach dem Filtriren, durch Bleinitrat (fumar.. Blei) gefällt. Das Filtrat entbleit man durch H_2S, fällt das Glaucin durch Tannin und .. den Niederschlag durch Kalk. — Kleine, schuppige Kryställchen (aus Wasser); scheidet ..aus der ätherischen Lösung terpentinartig ab. Ziemlich leicht löslich in heißem ..er, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bildet krystallisirte Salze.

..laucopikrin. *Vorkommen.* Findet sich, neben Chelerythrin, in der Wurzel von ..uteum. — *Darstellung.* Der essigsaure Auszug der Wurzel wird mit NH_3 gefällt, das ..t mit Essigsäure neutralisirt, durch Eichenrindeabsud gefällt und der Niederschlag durch zerlegt. — Krystallkörner (aus Aether). Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer ..ether. Färbt sich beim Erhitzen mit überschüssigem Vitriolöl dunkelgrasgrün. — Salze krystallisiren.

Alkaloïde der **Granatwurzelrinde** (TANRET, *Bl.* 32, 464; 32, 466; 36, 256). **..elletierin** $C_8H_{13}NO$. *Darstellung.* Man vermischt die zerkleinerte Rinde mit dicker ..milch und behandelt das Gemenge mit $CHCl_3$. Die Chloroformlösung wird mit einer eben ..genden Menge verd. Salzsäure geschüttelt und die Säure im Vacuum verdunstet. Das aus..iedene Salz zerlegt man mit K_2CO_3 und Aether (oder $CHCl_3$) und destillirt das freie Alka.. im Wasserstoffstrome. — Flüssig. Siedep.: 195°; spec. Gew. = 0,988 bei 0°. Dampf..te = 4,88 (ber. = 4,66). Löslich in Alkohol, Aether und besonders in $CHCl_3$. Lös.. in 20 Thln. Wasser. Rechtsdrehend. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine intensiv ..e Färbung. Verharzt rasch an der Luft durch Sauerstoffabsorption. Reagirt alkalisch. Salze krystallisiren. Bildet mit Salzsäure Nebel. Wird durch $PtCl_4$ nicht gefällt. — ..kt bandwurmtreibend.

Isopelletierin $C_8H_{15}NO$ (TANRET, *Bl.* 36, 256). Gleicht dem Pelletierin ist aber ..tiv. Auch das zerfließliche Sulfat ist inaktiv.

Pseudopelletierin $C_9H_{15}NO + 2HO$. *Darstellung.* Die Granatwurzelrinde wird, wie .. Pelletierin, mit Kalkmilch und $CHCl_3$ erschöpft und die freien Alkaloïde in verd. Säure ..nommen. Die saure Lösung versetzt man mit Natron und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Beim ..unsten des Chloroforms scheidet sich zunächst Pseudopelletierin aus. — Krystallisirt Wasser in geraden Prismen. Schmelzp.: 246°; Siedep.: 246°. Sehr leicht lös.. in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Inaktiv. Sehr starke Base; treibt Ammoniak .. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine intensiv grüne Färbung. — $C_9H_{15}NO.HCl$. ..aboëder. — $(C_9H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, feine Nadeln. — $(C_9H_{15}NO)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. ..eniger als 2 Thln. Wasser von 10° löslich.

Methylpelletierin $C_9H_{17}NO$ (TANRET, *Bl.* 36, 256). Flüssig. Siedep.: 215°. Das ..aure Salz ist rechtsdrehend.

Harmalaalkaloïde. *Vorkommen.* In den Samen von Peganum harmala (südrussische ..pen) (FRITZSCHE, *A.* 64, 360). 1. **Harmalin** $C_{13}H_{14}N_2O$. *Vorkommen.* Findet an Phosphorsäure gebunden, in den Samen (GOEBEL, *A.* 38, 363) und zwar haupt..lich in den Tegumenten des Samens und fast gar nicht im Kerne (FRITZSCHE). — ..*stellung.* Die Samen werden mit essig- oder schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und ..ösung mit festem Kochsalz gesättigt. Die gefällten salzsauren Salze werden in Wasser gelöst, ..ösung mit Thierkohle entfärbt und dann bei 50—60° partiell mit NH_3 gefällt. Erst schlägt Harmin nieder und dann Harmalin. Dieses wird in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, wieder NaCl gefällt und der Niederschlag durch Kali zerlegt (F.). — Rhombenoktaëder (aus ..hol). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol oder Aether. ..d durch Oxydation in Harmin übergeführt; so beim Erhitzen des trockenen Chromates .. beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Nitrates mit Salzsäure. Mit conc.

Salpetersäure entsteht Nitroharmalin. Die Salze sind gelb. — $C_{13}H_{14}N_2O.HCl + 2H_2O$. Lange, feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Salzsäure. — $(C_{13}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{13}H_{14}N_2O.H_2CrO_4$. Orangefarbener Niederschlag erhalten durch Fällen einer sauren Harmalinlösung mit CrO_3 oder $K_2Cr_2O_7$. Ganz unlöslich in Wasser.

Hydrocyanharmalin $C_{13}H_{14}N_2O.CNH$. *Darstellung.* Durch Fällen eines Harmalinsalzes mit KCN (FRITZSCHE, *A.* 68, 351). — Dünne, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Spaltet sich bei 180° in HCN und Harmalin. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol. Verhält sich gegen Säuren wie eine Base. — $C_{14}H_{15}N_3O.HCl$. Mikroskopische Rhombenoktaëder.

Nitroharmalin $C_{13}H_{13}N_3O_3 = C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$. *Darstellung.* Man übergiefst die Lösung von 1 Thl. Harmalin in 6—8 Thln. Alkohol (von 80%) mit 2 Thln. Vitriolöl und giefst in die Lösung 2 Thle. mäfsig conc. Salpetersäure. Durch Erwärmen wird der Eintritt der Reaktion befördert; kommt die Flüssigkeit in starkes Kochen, so kühlt man rasch ab, filtrirt das gefällte schwefelsaure Nitroharmalin ab und zerlegt die Lösung dieses Salzes in Wasser durch partiellen Zusatz von Kalilauge; hierbei fallen zunächst Beimengungen aus (FRITZSCHE, *A.* 68, 355). — Orangegelbe, feine, mikroskopische Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether, viel leichter in Alkohol. — $C_{13}H_{13}N_3O_3.HCl$. Feine, gelbe, prismatische Krystalle. — $(C_{13}H_{13}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag; wandelt sich nach einiger Zeit in mikroskopische Krystalle um. — Das Disulfit ist in Wasser und besonders in wässeriger schwefliger Säure sehr schwer löslich (Trennung des Nitroharmalins von Harmalin und Harmin). — $C_{13}H_{13}N_3O_3.H_2SO_4$. Hellgelbe Krystalle. — $(C_{13}H_{13}N_3O_3)_2.Ag_2O$. Gallertartiger, gelbrother Niederschlag, erhalten durch Fällen von Nitroharmalinnitrat mit ammoniakalischer Silberlösung (FRITZSCHE, *A.* 72, 306).

Hydrocyannitroharmalin $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O.HCN$. *Darstellung.* Man versetzt die conc. Lösung von Nitroharmalinacetat mit conc. Blausäure (FRITZSCHE, *A.* 72, 307). — Feine, gelbe Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in seine Bestandtheile. Wird durch conc. Alkalien zersetzt.

2. **Harmin** $C_{13}H_{12}N_2O$. *Vorkommen.* Findet sich in den Peganumsamen in kleinerer Menge als Harmalin (FRITZSCHE, *A.* 64, 365). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Harmalin (FRITZSCHE). — Vierseitige, monokline Prismen (aus Alkohol) (SCHABUS, *J.* 1854, 525). Kaum löslich in Wasser; in Alkohol schwerer löslich als Harmalin; etwas löslich in Aether. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl + 2H_2O$. Farblose Krystalle; löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in verdünnter Salzsäure. — $(C_{13}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Flockiger Niederschlag; wird beim Erhitzen der Flüssigkeit krystallinisch. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). — $C_{13}H_{12}N_2O.H_2SO_4$. Krystalle. — $C_{13}H_{12}N_2O.H_2CrO_4$. Oeliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, starkem Alkohol. — Dioxalat $C_{13}H_{12}N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$. Feine Krystalle.

Dichlorharmin $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$. *Darstellung.* Man versetzt eine 10—15% starke Salzsäure enthaltende, sehr verdünnte, Lösung von salzsaurem Harmin allmählich mit $KClO_3$, bis die Lösung rein gelb geworden ist. Das ausgeschiedene salzsaure Dichlorharmin krystallisirt man aus Alkohol um und zerlegt es mit Natron (FRITZSCHE, *J.* 1862, 377). — Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Natron; löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Die Salze sind in überschüssiger Säure sehr schwer löslich; die neutralen Salze geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.HCl + 2H_2O$. Haarfeine nadelförmige Krystalle, unlöslich in Kochsalzlösung. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.J_2$ (?). Schmutzig grünblaue Nadeln. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.HNO_3$. In Wasser schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Nitroharmin $C_{13}H_{11}N_3O_3 = C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Bis jetzt nicht aus Harmin dargestellt. Entsteht beim Eingiefsen einer Lösung von 1 Thl. Harmalin in 2 Thln. Wasser und der erforderlichen Menge Essigsäure in 12 Thle. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Man kocht kurze Zeit, kühlt dann ab, übersättigt mit Aetzkali und löst das gefällte Nitroharmin in heifsem Wasser, unter Zusatz von HCl. Die Lösung wird mit conc. Salzsäure gefällt, das erhaltene salzsaure Salz durch NH_3 zerlegt und das freie Nitroharmin in heifsem, starkem Alkohol gelöst (FRITZSCHE, *A.* 88, 329). — Schwefelgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether, leicht in kochendem Alkohol. — $C_{13}H_{11}N_3O_3.HCl + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $C_{13}H_{11}N_3O_3.J_2$. Gelbbraune, mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser, Alkohol oder Aether fast unlöslich.

Chlornitroharmin $C_{13}H_{10}ClN_3O_3 + 2H_2O = C_{13}H_{10}Cl(NO_2)N_2O + 2H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung eines Nitroharminsalzes mit überschüssigem Chlorwasser und fällt die Lösung mit NH_3 (FRITZSCHE, *A.* 92, 330). Entsteht auch beim Eingiefsen einer Harmalinsalzlösung in ein Gemisch aus 12 Thln. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 2 Thln. concentrirtester Salzsäure. — Wird aus den heifsen Lösungen seiner Salze in feinen, mikroskopischen Nadeln gefällt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether. — $C_{13}H_{10}ClN_3O_3.HCl$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser; viel leichter

ure als eine Gallerte gefällt, die aus verfilzten, haarförmigen Krystallen besteht. —
$_3O_3$.HCl)$_2$.PtCl$_4$. Gelbe, feine Prismen (aus Alkohol). — $C_{13}H_{10}ClN_3O_2.J_2$. Feine
slich in Alkohol.

ınitroharmin $C_{13}H_{10}BrN_3O_3 = C_{13}H_{10}Br(NO_2)N_2O$. *Darstellung.* Durch Ein-
sehr verdünntem Bromwasser in eine sehr verdünnte Nitroharminsalzlösung (FRITZSCHE).
llinische Masse (aus Alkohol).

loïd aus **Hefe** $C_{18}H_{20}N_4$. *Bildung.* Bei der Alkoholgährung des Rohrzuckers
sshefe (OSER, *Z.* 1868, 572). — *Darstellung.* Nach beendeter Gährung verdampft
ltrirte Flüssigkeit zum Syrup, säuert mit HCl an und fällt mit metawolframsaurem
Der Niederschlag wird durch Baryt zerlegt, das freie Alkaloïd an HCl gebunden und
l_3 gefällt. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Säuren. — Das Golddoppel-
ein gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird und sich sehr
kaltem Wasser löst.

loïd im **Hopfen.** *Darstellung.* Durch Destillation des wässrigen Hopfenextraktes
Neutralisiren des Destillates mit HCl und Behandeln der salzsauren Salze mit Alkohol.
sung gegangene Salz wird durch Kali und Aether zerlegt und die ätherische Lösung
t verdunstet (GRIESSMAYER, *J.* 1874, 903). — Reagirt alkalisch. Riecht nach Coniin.
nicht bitter.

Bierextrakt isolirte LERMER (*J.* 1867, 746), durch Fällen mit Phosphormolyb-
ein amorphes, nicht flüchtiges Alkaloïd von bitterem Geschmack und schwach alka-
aktion.

loïde in der Wurzel von **Isopyrum thalictroïdes** (HARTSEN, *J.* 1872, 763).

yrin. *Darstellung.* Das wässrige Extrakt der Wurzel wird zum Syrup eingedampft,
gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, welcher Isopyrin aufnimmt. —
es Pulver. Schmeckt bitter. Das salzsaure Salz ist amorph.

ıdoisopyrin. *Darstellung.* Die mit Wasser erschöpfte Wurzel wird mit Alkohol
, die alkoholische Lösung verdunstet, dann mit NH_3 gefällt und dem Niederschlage
ıer das Alkaloïd entzogen. — Nadeln. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes
h NH_4Cl gefällt (Unterschied von Isopyrin).

loïde in den **Leichen.** SELMI (*J.* 1873, 898) isolirte aus den Eingeweiden
en ein Alkaloïd, das stark reducirende Eigenschaften besaſs und sich beim Er-
nit Schwefelsäure violett färbte. Nach SCHWANERT (*J.* 1874, 877) ist dieses
ein flüchtiges Oel, das widerlich riecht und sich mit Schwefelsäure schmutzig
färbt (vrgl. RÖRSCH, FASSBENDER, *J.* 1874, 877). Nach DUPRÉ und BENCE
1866, 753; 1874, 877) findet sich das Alkaloïd, während des Lebens, in der
menschlichen Auges. Es ist ausgezeichnet durch die blaue Fluorescenz saurer
, namentlich in Schwefelsäure. Später fand SELMI (*B.* 11, 808), dass mehrere
— Ptomaïne — in den Leichen vorkommen; einige von denselben sind flüchtig,
cht. SELMI (*B.* 11, 1838) isolirte ein krystallisirtes, in Aether lösliches, giftiges
das krystallisirte Salze liefert. PATERNÒ und SPICA (*G.* 12, 63) fanden im
chsenblute und Hühnereiern Alkaloïde, welche die gleichen Reaktionen zeigten,
tomaïne. Reaktionen der Leichenalkaloïde: SELMI, *Fr.* 18, 506; *J.* 1879, 831.
EBERMANN (*B.* 9, 151) erhielt aus einer Leiche ein flüssiges Alkaloïd, das
wie Coniin verhielt, aber nicht flüchtig und nicht giftig war (vrgl. GELDER, *J.*
).

SELMI (*J.* 1879, 832) entstehen bei der freiwilligen Verwesung von Eiweiſs, bei
luss, zwei Alkaloïde, die ganz den Leichenalkaloïden gleichen. Eins von ihnen
g und nicht giftig, das andere ist nicht flüchtig und giftig. Beide geben mit
allisirte Verbindungen. Eigenschaften der bei der Fäulniss von Eieralbumin
Alkaloïde: SELMI, *J.* 1880, 1035. Nach PATERNÒ und SPICA (*B.* 15, 1199)
ı aus frischem Blut und Hühnereiweiſs Alkaloïde isoliren, welche die Eigen-
er Ptomaïne besitzen. GAUTHIER und ETARD (*Bl.* 37, 306) erhielten bei der
von Albuminaten zwei flüssige, starke Basen, von denen die eine bei 210° siedete,
Gew. = 1,0296 bei 0° besaſs und krystallisirte Salze lieferte. Die andere Base
her.

rschimmeltem Maismehl fanden BRUGNATELLI und ZENONI (*B.* 9, 1437) ein
in Wasser unlösliches, giftiges (?) Alkaloïd. Es gab mit Schwefelsäure und
smitteln dieselbe blauviolette Färbung wie Strychnin.

in. *Vorkommen.* An Lobeliasäure gebunden in den Blättern von Lobelia
EWIS, *J.* 1878, 957). — *Darstellung.* Die Blätter werden mit verdünnter Essig-
zogen, die Lösung concentrirt, mit Magnesia versetzt und mit Fuselöl ausgeschüttelt.

— Gelbliche Substanz von Honigconsistenz. Löslich in Wasser, Alkohol, [illegible] CS_2, Benzol, Ligroïn. Wird durch Alkalien leicht zersetzt. Liefert bei [illegible] Kochen mit Alkalien oder Säuren Zucker. Verharzt an der Luft. [illegible] sirte Salze.

42. Alkaloïde in der **Loturrinde.** Die Rinde stammt von der in Indien [illegible] Symplocos racemosa (HESSE, *B.* 11, 1542).

1. **Loturin.** *Darstellung.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, die [illegible] abdestillirt, der Rückstand mit Soda und Aether behandelt, die ätherische Lösung [illegible] Essigsäure geschüttelt und dann die Alkaloïde aus der Essigsäure durch Soda und [illegible] zogen. Die freien Alkaloïde werden in Essigsäure gelöst und die mit NH_3 [illegible] durch Rhodankalium gefällt. Hierdurch werden nur Loturin und Colloturin gefällt; [illegible] schlag zerlegt man durch Soda und Aether und krystallisirt die freien Alkaloïde aus [illegible] heifsem Alkohol um. Man lässt die erhaltenen Krystalle an der Luft liegen und sucht [illegible] den Krystalle des Colloturins mechanisch aus, während das Loturin rasch verwittert. 0,24% vom Gewicht der Rinde. — Glänzende Prismen (aus Alkohol oder Aeth[illegible] der Luft rasch weifs und undurchsichtig werden. Schmelzp.: 234°. Sublimirt [illegible] Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$ und starke[illegible] Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren fluoresciren stärker blauviolett [illegible] lösungen. Die Salze krystallisiren meist gut.

2. **Colloturin.** Ist zu 0,02% in der Rinde enthalten. — Lange, glänzende P[illegible] Alkohol). Sublimirt. Die Lösungen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure [illegible] blauviolett.

3. **Loturidin.** Ist zu 0,06% in der Rinde enthalten. — Es bleibt gelöst, wenn [illegible] saure Lösung der Alkaloïde durch Rhodankalium gefällt wird. Man giebt zu [illegible] trate NH_3 und schüttelt mit Aether. — Gelbbraune, zähe Masse. Bildet amo[illegible] Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren fluoresciren stark blauviolett.

43. Loxopterygin $C_{26}H_{34}N_2O_2$ (?). *Vorkommen.* Findet sich, neben eine[illegible] Alkaloïd, in der rothen Quebrachorinde (von Loxopterygium Lorentzii *Grise*[illegible] nische Republik) (HESSE, *A.* 211, 277). — *Darstellung.* Man zieht die Rinde [illegible] aus, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit Natronlauge und Aeth[illegible] den Aether übergegangenen Alkaloïde werden in Essigsäure gelöst und durch Rhodan[illegible] eine Alkaloïd ausgefällt. Aus dem Filtrate hiervon fällt man durch NH_3 Loxo[illegible] Amorphe Flocken. Schmelzp.: 81°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht [illegible] Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zusatz [illegible] $K_2Cr_2O_7$ violett. Die Lösung in $ClHO_4$ wird beim Erwärmen braunroth. [illegible] intensiv bitter. Reagirt stark alkalisch.

44. Lupinin $C_{21}H_{40}N_2O_2$. *Vorkommen.* In den Lupinensamen (von Lup[illegible] (G. BAUMERT, *B.* 14, 1150; vrgl. BEYER, *J.* 1872, 804). — Krystalle des [illegible] Systems. Schmelzp.: 67—68°. Siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt be[illegible] Riecht fruchtartig, schmeckt intensiv bitter. Liefert beim Erhitzen mit co[illegible] auf 180° Anhydrolupinin $C_{21}H_{38}N_2O$. Beim Erhitzen von salzsaurem [illegible] P_2O_5 auf 180° wird eine Base $C_{21}H_{40}N_2O_5$ gebildet und daneben An[illegible] Natrium löst sich in geschmolzenem Lupinin unter Wasserstoffentwickel[illegible] bildete Salz wird durch Wasser in freies Lupinin und Aetznatron zerleg[illegible] *B.* 15, 631).

Salze: BAUMERT. $L = C_{21}H_{40}N_2O_2$. — L.2HCl. Grofse, rhombische [illegible] $L.(HCl.PtCl_4)_2 + H_2O$. Monokline (?) Krystalle, löslich in Wasser. — L.(HCl.Au[illegible] schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $L.2HNO_3$. Rhombische [illegible] leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $L.H_2SO_4$. Zerfliefsliche Säulen.

Aethyllupinin. Das Jodür $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5J)_2$ entsteht aus Lupin[illegible] bei 100° (BAUMERT, *B.* 14, 1321). — Hexagonale Blättchen. Sehr [illegible] in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Wird nicht von Kalilauge [illegible] aber durch Ag_2O. — $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, rhom[illegible] — $C_{21}H_{40}N_2O_2.(C_2H_5Cl.AuCl_3)_2$. Hellgelber Niederschlag, leicht löslich in [illegible] Schmelzp.: 70°.

Anhydrolupinin $C_{21}H_{38}N_2O$. *Bildung.* Bei zehnstündigem Erhitze[illegible] mit rauchender Salzsäure auf 150—200° (LIEBSCHER, *B.* 14, 1880). Beim [illegible] salzsaurem Lupinin mit P_2O_5 auf 190° (BAUMERT, *B.* 15, 634). — Flüssig. [illegible] unzersetzt (B.). Oxydirt sich an der Luft. Riecht wie Coniin. Das salz-, salpetersaure Salz krystallisiren nicht. — $C_{21}H_{38}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Rothe, quad[illegible] leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (B.).

se $C_{21}H_{40}N_2O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem Lupinin mit ln. P_2O_5 auf 175—180° (BAUMERT, *B.* 14, 1882). — Gelbliches, unangenehm riechendes iedet nicht ganz unzersetzt bei 215°. Unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{40}N_2O_5.2HCl$. Orangerothe Blätter, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim mit Wasser.

s dem Samen der weifsen Lupine (Lupinus albus *L.*) stellte CAMPANI (*G.* 11, urch Ausziehen mit Alkohol, Verdunsten der Alkohollösung und Behandeln des andes mit Wasser, Soda und Aether ein flüssiges Lupinin dar, das bei 18° siedete und giftig war. — Aus denselben Samen lässt sich nach BETELLI (*G.*) ein krystallisirtes Alkaloïd isoliren.

'copodin $C_{32}H_{52}N_2O_3$. *Vorkommen.* Im Kraute von Lycopodium complanatum ER, *A.* 208, 363). — *Darstellung.* Man zieht das trockne Kraut mit Alkohol (von us, verdampft den alkoholischen Auszug, behandelt den Rückstand mit lauwarmem Wasser lt die wässrige Lösung mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S , dann stark concentrirt, mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Das in ıer übergegangene Lycopodin wird an HCl gebunden. — Wird aus conc. Lösungen durch ırzig gefällt; beim Stehen wandelt sich der Niederschlag in einzelne, lange, mono- 'rismen um. Schmelzp.: 114—115°. Reichlich löslich in Wasser und Aether, sehr n Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, Fuselöl. Schmeckt stark rein bitter. — $C_{32}H_{52}N_2O_3$. · H_2O. Glashelle, monokline Krystalle. — $C_{32}H_{52}N_2O_3.2HCl.2AuCl + H_2O$. Feine, gelbe en.

mispermin $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?). *Vorkommen.* Findet sich, neben Paramenispermin, Schalen der Kokkelskörner (PELLETIER, COUERBE, *A.* 10, 198). — *Darstellung.* :oholische Extrakt der Schale wird in heifsem, säurehaltigem Wasser gelöst, mit NH_3 ge- er Niederschlag in verdünnter Essigsäure aufgenommen und wieder mit NH_3 gefällt. Die getrockneten Alkaloïde löst man in Alkohol und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. geschiedenen Krystalle wäscht man mit kaltem Alkohol und scheidet Menispermin vom nenispermin durch Aether. — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 120°. Unlöslich in , löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Geschmacklos; nicht giftig. — Das t bildet prismatische Nadeln.

ıramenispermin $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?). Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 250°. Kaum in Wasser; spurenweise löslich in Aether, löslich in kaltem Alkohol. Verbindet cht mit Säuren (?).

kaloïde der **Milch** (BLYTH, *J.* 1879, 1129). *Darstellung.* Milch wird durch CO_2, ıre und Erwärmen von Albuminaten befreit und dann mit Quecksilberoxydnitrat gefällt. Den chlag zerlegt man durch H_2S und fällt dann aus der Lösung durch Bleiacetat das Galaktin. **Galaktin** $C_{54}H_{78}N_4O_{45}$ ist zu 2—15% in der Milch enthalten. Es ist eine zer- ıe, amorphe Masse, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es giebt mit Blei- einen Niederschlag $C_{54}H_{78}N_4O_{45}.23PbO$.

ıs dem Filtrat von Galaktin wird durch Quecksilberoxychlorid eine Verbindung IO_6.HgO des **Laktochroms** gefällt. Von dieser Base enthält die Milch nur –0,1%; sie bildet hell orangerothe, harzige Massen, die ziemlich leicht in Wasser heifsem Alkohol löslich sind.

kotin $C_{10}H_{14}N_2$. *Vorkommen.* An Aepfelsäure gebunden in den Tabaksblättern ıcotiana Tabacum) (POSSELT, REIMANN, *Berz. Jahresb.* 10, 193). Im Pituri (Pitchere), ustralischen Drogue (GERARD, *J.* 1878, 915; PETIT, *J.* 1879, 791). — *Darstellung.* ıerte Tabaksblätter werden mit Wasser übergossen; nach 24-stündigem Stehen erhitzt man ssigkeit durch eingeleiteten Wasserdampf 1/2 Stunde lang zum Kochen, colirt, presst aus handelt den Rückstand noch einmal in derselben Weise. Die wässrigen Auszüge werden des Volumens concentrirt und dann mit gelöschtem Kalk (10% vom Gewicht des an CaO) destillirt, so lange das Destillat noch riecht. Das Destillat wird mit Oxalsäure ı angesäuert, auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup abgedampft und die ausgeschiedene se mit conc. Kalilauge zerlegt. Man hebt das Nikotin ab und schüttelt die Mutterlauge ther. Die ätherische Nikotinlösung wird für sich destillirt und alles Nikotin im Wasser- me fraktionnirt (Bei allen Destillationen sind Kautschukverschlüsse zu vermeiden (LAIBLIN, , 130). — Das rohe Nikotin wird in Aether gelöst und durch feste Oxalsäure Nikotin- gefällt. Man wäscht den Niederschlag mit Aether, zerlegt ihn durch Kali und fraktionnirt e Nikotin im Wasserstoffstrome (SCHLÖSING, *J.* 1847/48, 612). — CAHOURS und ETARD 457) lösen das rohe Nikotin in etwas überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, schütteln centrirte Lösung des Sulfates mit Aether und zerlegen es dann durch Kali. — Unange- scharf nach Tabak riechende Flüssigkeit. Siedep.: 246,7° (cor.) bei 745 mm;

spec. Gew. = 1,01837 bei 10,2°; = 1,01101 bei 20°; = 1,00373 bei 30° [illegible] von 4°) (LANDOLT, *A.* 189, 318); = 1,0111 bei 15° (SKALWEIT, *B.* 14, 1809). [illegible] von Nikotin mit Wasser tritt anfangs Contraktion (und Erwärmung) ein. [illegible] wässrigen Nikotinlösungen: SKALWEIT. Dampfdichte = 5,61 (ber. = 5,58) [illegible] 1847/48, 614). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ = 161,55° (LANDOLT). In jedem Verhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Wird der wässrigen Lösung durch [illegible] entzogen und wird aus jener Lösung durch Kali gefällt. Nikotindampf durch ein glühendes Rohr geleitet liefert wesentlich Collidin und daneben etwas Pyridin, [illegible] Lutidin und Gase (Wasserstoff, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_6) (CAHOURT, ETARD). [illegible] CrO_3 oder $KMnO_4$ wird Nikotin zu Nikotinsäure (Pyridincarbonsäure) oxydirt; [illegible] rothem Blutlaugensalz und Kalilauge entsteht Isodipyridin $C_{10}H_{10}N_2$. An der Luft verharzt das Nikotin allmählich. Beim Erhitzen von Nikotin mit concentrirter Salzsäure auf 280—300° wird kein Methylchlorid oder dergleichen abgespalten (LAIBLIN). Beim Glühen des Chlorzinknikotindoppelsalzes mit Aetzkalk entstehen Pyrrol, [illegible] $C_{10}H_{11}N$, NH_3, Methylamin und Wasserstoff. Beim Erhitzen von Nikotin mit Schwefel wird Thiotetrapyridin (s. Pyridin) gebildet. — Nikotin ist äufserst giftig.

Nachweis des Nikotins (bei Vergiftungen): DRAGENDORFF, *J.* 1876, 1024.

Quantitative Bestimmung des Nikotins. Man trocknet den Tabak [illegible] Stunden lang bei 50—60° und verwandelt ihn dann in grobes Pulver. 20 g Tabakpulver werden in einer Reibschale mit 10 ccm Natronlösung (6 g NaHO, 40 ccm H_2O, [illegible] Alkohol von 95%) zerrieben und dann im TOLLENS'schen Apparat mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung wird behutsam, aber nicht vollständig, abdestillirt. Zum Rückstande giebt man 50 ccm Natronlösung (4 g NaOH auf 1 l Wasser) und destillirt [illegible] haft im Dampfstrome, bis nur noch 25 ccm Flüssigkeit zurück bleiben. Je 100 ccm des Destillates werden mit Schwefelsäure (und Rosolsäure) titrirt (KISSLING, *Fr.* 21, 75; SCHLÖSING *J.* 1847/48, 613; WITTSTEIN, *J.* 1862, 625; MAYER, *J.* 1863, 703; [illegible] *J.* 1873, 963).

Der Nikotingehalt des Tabaks schwankt in weiten Grenzen (0,68—4,78%). Selbst bei einer und derselben Tabakssorte variirt der Nikotingehalt sehr stark. Bei den gegohrenen Tabaken sind die saftreichen Blätter meist nikotinreicher, als die trockenen, dünnen Blätter (KISSLING).

Salze: WERTHEIM, *J.* 1863, 441. — $C_{10}H_{14}N_2.HCl$. Zerfliefsliche, lange, Krystalle (BARRAL, *A.* 44, 281). — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.ZnCl_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus Alkohol von [illegible]). Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol (VOHL, *J. pr.* [2] 2, 33). Darstellung: LAIBLIN, *A.* 196, 172. — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.CdCl_2 + 2H_2O$. Nadeln und Säulen (VOHL). — $C_{10}H_{14}N_2.HCl + 4HgCl_2$. Niederschlag; Nadeln (aus heifsem Wasser; WERTHEIM). — $C_{10}H_{14}N_2.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, [illegible] löslich in Alkohol (ORTIGOSA, *A.* 41, 118). — $C_{10}H_{14}N_2.3HgCl_2$. Klare, rhombische Krystalle (DAUBER, *A.* 74, 201); wenig löslich in Wasser und Alkohol (BOEDEKER, *A.* 73, 372). — $C_{10}H_{14}N_2.2HgCl_2.HgCy_2$ (?) (BOEDEKER). — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; scheidet sich aus verdünnten Lösungen in monoklinen Säulen ab (ORTIGOSA). — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Rothe Prismen (aus salzsaurer Lösung). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und daraus in blassgelben Schuppen sich absetzend. Löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkohol (RAEWSKY. *J.* 1847/48, 615). — $C_{10}H_{14}N_2.4HCl.PtCl_4$. [illegible] gelbe, rhombische Prismen (aus Salzsäure). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, in Salzsäure (RAEWSKY). — $C_{10}H_{14}N_2.Br_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von (4 At.) Brom in eine Lösung von 1 Thl. Nikotin in 50 Thln. Wasser (CAHOURS, ETARD, *Bl.* 34, 458). Lösung wird dann auf 65—70° erwärmt und filtrirt. — Lange, feine, chromrothe Nadeln. [illegible] lich in warmem Wasser, zersetzt sich oberhalb 70°. Liefert beim Auflösen in Bromwasserstoffsäure die Verbindung $C_{10}H_{14}N_2.HBr.Br_4$. HUBER (*A.* 131, 260) erhielt diese Verbindung durch Zusammengiefsen der ätherischen Lösungen von Brom und Nikotin. Sie bildet [illegible] rothe, stark glänzende Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Weingeist. [illegible] wickelt an der Luft HBr, verliert beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol Brom und geht dabei in das syrupförmige Salz $C_{10}H_{12}Br_2N_2.HBr$ über, mit H_2S erhält man das Salz $C_{10}H_{12}$[illegible] 2HBr, das in kurzen, farblosen Nadeln krystallisirt und leicht HBr verliert (HUBER). Behandeln des Perbromids mit Alkalien oder Ag_2O entsteht **Dibromnikotin** (?) $C_{10}H_{12}$[illegible] Dieses bildet farblose, seideglänzende, geruchlose Nadeln; löst sich schwer in kaltem [illegible] leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. Verbindet sich mit Säuren, aber neutral. Es absorbirt direkt 2 Mol. HCl; das Platinsalz hat indessen die [illegible] $(C_{10}H_{12}Br_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (HUBER; vrgl. LAIBLIN, *B.* 13, 1213). Giebt bei der Oxydation [illegible] $KMnO_4$ Nikotinsäure (LAIBLIN, *Bl.* 34, 154); regenerirt beim Kochen mit Kalilauge [illegible] Diese letzteren beiden Reaktionen lassen es zweifelhaft erscheinen, dass der Körper $C_{10}H_{12}$[illegible] wirklich Dibromnikotin ist. — $C_{10}H_{14}N_2.2HJ$. Nadeln (WERTHEIM). — [illegible]

IgJ$_2$ (W.). — $C_{10}H_{14}N_2$.2HJ.HgJ$_2$ (BOEDEKER). — $C_{10}H_{14}N_2$.HJ.J$_2$. Dunkelblaue n durchfallenden Lichte rubinroth (W.; HUBER). — $C_{10}H_{14}N_2$.HCl.HJ.J$_2$. Hellrubin-tchen (W.). — $(C_{10}H_{14}N_2)_2$.AgNO$_3$. Monokline, sechsseitige Tafeln. — $C_{10}H_{14}N_2$. Salpeterähnliche Prismen (W.).

ıylnikotin. Das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$ entsteht leicht beim Zusammen-on Nikotin mit CH_3J (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 222). Die aus dem Jodür durch eschiedene freie Base ist geruchlos, stark kaustisch und bildet leicht lösliche, rbare Salze. — $C_{12}H_{20}N_2.Cl_2$.4HgCl$_2$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser. N_2Cl_2.PtCl$_4$. Krystallpulver, etwas löslich in heifsem Wasser. — $C_{12}H_{20}N_2Cl_2$.2AuCl$_3$. fast unlöslicher Niederschlag. — $C_{12}H_{20}N_2J_2$. Glänzende Krystalle; sehr leicht lös-'asser, weniger in Alkohol. Ist viel weniger giftig als Nikotin (CRUM BROWN, '. 1868, 757).

.ylnikotin. *Bildung.* Das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5J)_2$ wird erhalten durch Erwärmen tin mit Aethyljodid (PLANTA, KEKULÉ, *A.* 87, 2). Die freie Base, aus dem : Ag$_2$O abgeschieden, ist geruchlos, stark kaustisch und zersetzt sich schon bei her Temperatur. Das Nitrat, Sulfat und Oxalat sind zähe Syrupe. Giebt mit ieder das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5J)_2$. — $C_{14}H_{24}N_2Cl_2$.3HgCl$_2$. Flockiger Nieder-$C_{14}H_{24}N_2Cl_2$.PtCl$_4$. Flockiger, gelber Niederschlag. Scheidet sich aus heifsem Wasser othen, rhombischen Säulen aus. — $C_{14}H_{24}N_2Cl_2$.2AuCl$_3$. Schwefelgelber Niederschlag; t aus heifsem Wasser in goldgelben Nadeln. — $C_{14}H_{24}N_2J_2$. Warzenförmig gruppirte .s Alkohol). Aeufserst löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Wird von kalter Kali-t angegriffen. Zerfällt bei der Destillation in Nikotin und C_2H_5J.

nylnikotin. *Bildung.* Das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(C_5H_{11}J)_2$ entsteht aus Nikotin nyljodid bei 100° (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 226). — $C_{10}H_{14}N_2(C_5H_{11}Cl)_2$.PtCl$_4$. Hell-:kiger Niederschlag.

ıtinbenzoylchlorid $C_{24}H_{24}N_2Cl_2O_2 = C_{10}H_{14}N_2.(C_7H_5OCl)_2$. *Darstellung.* Durch von Benzoylchlorid in eine Lösung von Nikotin in absolutem Aether (WILL, *A.* 118, Strahlig-krystallinische Kugeln. Zerfliefst an feuchter Luft.

ndrin. *Vorkommen.* In den Blättern und Zweigen des Oleanders (Nerium *L.*) (LUKOMSKI, *J.* 1861, 546; BETELLI, *J.* 1875, 783). — *Darstellung.* ntrirte wässrige Auszug der Blätter wird mit Gerbsäure gefällt und der Nieder-rch Kalk zerlegt. — Harzartig (L.). Sublimirt in mikroskopischen Krystallen; bei 56° und schmilzt bei 70—75° zu einem grünen Oel (B.). Wenig löslich r, leicht in Alkohol und Aether. Schmeckt sehr bitter. Giftig. Bildet Salze.

LUKOMSKI enthält der Oleander noch ein zweites, nicht giftiges Alkaloïd **urarin**; dasselbe wird von BETELLI für ein Gemenge gehalten.

malkaloïde. Opium (Laudanum, Meconium) ist der eingedickte Milchsaft, eim Anritzen der Mohnköpfe, kurz vor der Reife derselben, ausfliefst. Er ist reichsten an Morphin. Die reifen Mohnköpfe enthalten weder Milchsaft noch Opium wird in Kleinasien, Persien, Aegypten und Indien gewonnen. Die rte kommt von Smyrna. Auch in Griechenland, Südfrankreich (und Algier) Deutschland und England) wird Opium gewonnen. Das Opium enthält Morphin r Menge, dann Narkotin, während die übrigen Alkaloïde nur in sehr kleiner rhanden sind. Nach FLÜCKIGER (*J.* 1869, 797) werden dem Opium entzogen nzol: 4,5% Narkotin und 6,43% Kautschuk; durch Alkohol: 57,67%; durch),67% Schleim; durch Essigsäure: 1,73% Salze, Pektinsäure u. s. w.; durch k: 7,33% Pektinsäure, und es bleiben 10,38% Cellulose und 2,39% Asche. — ımerikanischem Opium (von HANCOK) fand PROCTER (*J.* 1871, 771) 15,75% 2% Narkotin, 5,25% Mekonsäure, 11% Kautschuk, Fett und Harze, 38,5% in ösliche Substanz, 22% lösliche Substanz und 5% Wasser. In gutem persischem ınd HOWARD (*J.* 1876, 891) 10,4% Morphin; 2,5% Narkotin; 0,57% Thebaïn; deïn; 0,09% Cryptopin. — Das „Opiumwachs", welches sich auf den Mohn-ısammelt, besonders mit zunehmender Reife derselben, besteht aus Cerotinsäure-, Palmitinsäurecerylester (?) und einem (in Chloroform unlöslichen) krystallisirten HESSE, *B.* 3, 367).

ılkaloïde finden sich im Opium an Mekonsäure und Schwefelsäure gebunden und her schon in den wässrigen Auszug über. Auch durch Alkohol können sie n werden.

et man die Opiumalkaloïde nach ihrem Sauerstoffgehalte (sie enthalten sämmt-ein Stickstoffatom), so bemerkt man, dass viele unter ihnen homologe Reihen

1. Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$
2. Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$
3. Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$
4. Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$
5. Pseudomorphin $C_{17}H_{19}NO_4$
6. Codamin } $C_{20}H_{25}NO_4$
7. Laudamin } $C_{20}H_{25}NO_4$
8. Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$
9. Mekonidin $C_{21}H_{23}NO_4$
10. Papaverin $C_{21}H_{21}NO_4$
11. Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$
12. Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$
13. Cryptopin $C_{21}H_{23}NO_5$
14. Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$
15. Oxynarkotin $C_{22}H_{23}NO_8$
16. Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9$

Bei den Alkaloïden 1—2 und 5—8 wächst der basische Charakter mit steigendem Kohlenstoffgehalt: Codeïn ist stärker basisch als Morphin, Laudanosin stärker als Pseudomorphin. Die Alkaloïde 5—8 bilden mit HJ äufserst schwerlösliche Verbindungen. Die Alkaloïde 10—11 reagiren nicht basisch und bilden mit Säuren keine sauer reagirenden Salze.

Auch einige charakteristische Farbenreaktionen sind den Gliedern einer Gruppe eigen. Mit reiner conc. Schwefelsäure färben sich 1, 2 (und 5) schmutzig ... grün; 6—8 schmutzig rothviolett; 12, 13 (und 4) schmutzig grün bis braungrün (Hesse, *A. Spl.* 8, 333).

1. **Morphin** $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{17}(OH)_2NO + H_2O$. *Darstellung.* ... Opium werden dreimal mit 60 Thln. heifsen Wassers ausgezogen und jedesmal scharf ... Die wässrigen Auszüge werden kochendheifs mit heifser Kalkmilch (aus 5 Thln. CaO) ... einige Minuten lang gekocht, dann filtrirt und der Niederschlag mit heifsem Wasser ... Alles Morphin befindet sich im Filtrate, die übrigen Alkaloïde im Niederschlage. Die ... lösung wird bis auf 40 Thle. eingedampft, filtrirt und heifs mit 2 Thln. Salmiak gefällt ... erwärmt bis kein NH_3 mehr entweicht, lässt einige Tage stehen und filtrirt dann das ... Morphin ab. Es wird durch Lösen in HCl, Kochen der Lösung mit Kalk und Fällen mit ... gereinigt (Mohr, *A.* 35, 122). — Die Alkaloïde des Opiums können auch durch Benzol ... werden, in welchem Morphin unlöslich ist. Zum Umkrystallisiren des Morphins eignet ... besten Fuselöl (Schachtrupp, *J.* 1867, 870). — Siehe auch Darstellung des Cod... Kleine, rhombische Säulen (Schabus, *J.* 1854, 510). Spec. Gew. = 1,317—1,326 (Sch... *B.* 13, 1074). Löslich in 400 Thln. kochendem und in 1000 Thln. kaltem ... (Duflos, *Berz. Jahresb.* 12, 213); 100 Thle. kochenden Alkohols (spec. Gew. ... lösen 7,5 Thle. und in der Kälte 5 Thle. (Duflos). Unlöslich in kaltem Aet... Benzol (Kubly, *J.* 1866, 823). 1 Thl. löst sich bei Siedehitze in 6148 Thln ... in 4379 Thln. $CHCl_3$, in 8930 Thln. Benzol, in 91 Thln. Fuselöl (Prescott, ... 756). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 0,26 Thle. (Kubly). Löslich in 100 ... reinem (alkoholfreiem), kaltem Chloroform, in 111 Thln. $CHCl_3$, denen 10°, ... zugesetzt sind (Burg, *Fr.* 19, 222). Leicht löslich in Kali, Natron, Barytw... heifsem Kalkwasser, sehr wenig löslich in NH_3 (in 117 Thln. Ammoniak v... Gew. = 0,97 — Duflos). Linksdrehend; in einer wässrigen Lösung mit Na_2O und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = -70{,}23°$; viel stärker linksdrehend in saure... (Hesse, *A.* 176, 190; vrgl. Bouchardat, *A. ch.* [3] 9, 221). Verliert das ... wasser erst bei 120°. — Morphin wird sehr leicht oxydirt; schon beim Stel... ammoniakalischen Lösung an der Luft geht es in Oxydimorphin über. ... Körper entsteht bei der Oxydation von Morphin durch salpetrige Säure, K... eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz. Aus Jodsäurelösung scheid... sofort Jod aus; es reducirt Silberlösung in der Kälte. Beim Erhitzen mi... entwickelt Morphin Methylamin (Wertheim, *A.* 37, 210). Liefert beim Glüh... Thln.) Zinkstaub: NH_3, Pyrrol, Pyridin, Trimethylamin, Phenanthren ... kleine Menge einer öligen, unzersetzt siedenden Base (Phenanthrenchinolin ... (Gerichten, Schrötter, *A.* 210, 397). Durch Erhitzen mit Säuren, Säurechlo... Anhydriden können im Morphin 2 Wasserstoffatome durch Säureradikale vertret... Nur mit Oxalsäure entsteht kein Säurederivat, sondern Trimorphin. Durc... mit conc. HCl, $ZnCl_2$ oder Vitriolöl geht Morphin in das wasserärmere A... über. — Wirkt narkotisch, in gröfseren Dosen giftig.

Reaktionen des Morphins. Morphin scheidet aus Jodsäurelösung Jod a... las, *Berz. Jahresb.* 11, 238; Dupré, *J.* 1863, 704). Durch colorimetrische B... des freien Jods (in $CHCl_3$ oder CS_2 gelöst) soll sich das Morphin quantitativ ... lassen (Procter, Stein, *J.* 1871, 957). — Lässt man in eine Lösung von Mo... eines Morphinsalzes einen Tropfen Eisenchlorid einfliefsen, so entsteht eine bla... (Robinet, Pelletier, *A.* 5, 172). Die Färbung verschwindet beim Erwärm... Zusatz von Säuren. — Die Lösung von 2—4 mg Morphin in 6—8 Tropfen ...

t man mit einigen Tropfen Wasser und fügt, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salsäure (spec. Gew. = 1,2) hinzu. Es tritt eine intensive Carmoisinfärbung ein. Erman die, nicht mit Wasser versetzte, schwefelsaure Morphinlösung auf 100—150° giefst, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so entsteht eine dunkelte Färbung (HUSEMANN, *A.* 128, 306; *J.* 1875, 981; vrgl. J. ERDMANN, *A.* 120, 189). eim Uebergiefsen von Morphin mit einer Lösung von Molybdänsäure in Vitriolöl ht eine violette Färbung, die später in blau und dann in schmutziggrün übergeht IDE, *Fr.* 5, 214). — Die Lösung von Kupfervitriol in (nicht überschüssigem) Ammowird durch Morphinsalze smaragdgrün gefärbt (LINDO, *Fr.* 19, 359; vrgl. NADLER, 3, 235). — Eine Lösung von Morphin in Vitriolöl wird durch arsensaures Natrium utzig violett und dann dunkelmeergrün gefärbt (TATTERSALL, *Fr.* 20, 19). — Beim rgiefsen eines Gemenges von 1 Thl. Morphin und 6—8 Thln. Zuckerpulver mit einem en Vitriolöl entsteht eine purpurrothe Färbung, die allmählich, durch Wasserang, blauviolett, schmutzig blaugrün und schliefslich schmutzig gelb wird (R. SCHNEIDER, 72, 747). — Man erwärmt Morphin mit einigen Tropfen Vitriolöl auf dem Wasser-, zerrührt in der Masse einen kleinen Krystall Eisenvitriol, erwärmt noch eine te lang und giefst dann das Ganze in 2—3 ccm conc. Ammoniaks. An der Berührfläche beider Schichten entsteht eine rothe Färbung, welche am Rande in Violett geht. Die Ammoniakschicht färbt sich rein blau (JORISSEN, *Fr.* 20, 422). (Codeïn diese Reaktion nicht). — Man erhitzt Morphin mit Vitriolöl auf 190—200°, bis Masse undurchsichtig und schwarzgrün geworden ist und giefst dann tropfenweise in ser. Die Lösung färbt sich blau und schüttelt man sie jetzt mit Aether, so färbt sich r purpurfarben; schüttelt man die Lösung mit $CHCl_3$, so färbt sich das Chloroform (JORISSEN). — Beim Vermischen von Morphin mit Vitriolöl und festem Na_3AsO_4 eht eine schmutzig violette Färbung, die beim Erhitzen in dunkelgrün und schliefsin grau übergeht (TATTERSALL, *J.* 1880, 955).

Quantitative Bestimmungen von Morphin im Opium. 8 g lufttrocknes mpulver werden sechs Stunden lang mit 80 g Wasser kalt macerirt, vom Filtrat g (= 4 g Opium) mit 12 g Alkohol (spec. Gew. = 0,83), 10 g Aether (spec. Gew. ,728) und 1,5 g Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) gemischt. Nach 24 Stunden bringt das gefällte Morphin aufs Filter, wäscht es mit 10 g eines Gemisches aus gleichen en Alkohol und Aether, trocknet bei 100° und wägt es, indem man zum Gewichte Morphinhydrates 0,088 g zufügt (FLÜCKIGER, *Fr.* 19, 118; MYLIUS, *J.* 1879, 791).

Morphingehalt im Opium. Im Opium von Brest fand ROUX (*J.* 1855, 717) , Morphin; DESCHARME im Opium von Amiens 16%, (*J.* 1855, 727). GUIBOURT 862, 374) fand in bei 100° getrocknetem Opium aus Smyrna 11,7—21,5% (im Mittel %), im ägyptischen: 5,8—12,2%; im persischen: 11,4%; im französischen: 12,1 bis %; im Opium aus Algier: 12,1% Morphin. Nach PETERMANN (*J.* 1866, 704) entlufttrocknes Opium von Smyrna: 4,9—8,3%; französisches: 11,1—11,9%; ägyptisches: -3,9% Morphin.

Salze: DECHARME, *J.* 1863, 444. $M = C_{17}H_{19}NO_3$. — $M.HCl + 3H_2O$. Seidenartige n (REGNAULT, *A.* 26, 24). Löslich in etwa 20 Thln. kalten Wassers, viel schwerer in hol. Linksdrehend; in wässriger Lösung ist $[\alpha]j = -100{,}67-1{,}14.p$ (HESSE, *A.* 176, Aus der Lösung in 20 Thln. kochendem Holzgeist (oder Weingeist) scheidet sich das Salz asserfreien Körnern oder beim langsamen Krystallisiren in kurzen, vierseitigen, rhombischen ıen ab (HESSE, *A.* 202, 151). Es löst sich bei 15° in 51 Thln. Methylalkohol. — $M.ZnCl_2$ H_2O. Glasglänzende Körner; krystallisirt auch mit $7H_2O$ (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). $M.HCl.2HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (HINTERBERGER, *A.* 77, 205). — $(M.HCl)_2$. ,. Gelber, käsiger Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser und daraus krystallisirend BIG, *A.* 26, 46). — $M.HClO_4 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln (BÖDEKER, *A.* 71, 63). — Br + $2H_2O$. Lange Nadeln (E. SCHMIDT, *B.* 10, 194). — $M.HJ + 2H_2O$. Lange, seideende Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser (SCHMIDT). Hält $3H_2O$ (BAUER, *J.* 1874, . — $M.HJ.J_3$. Fast schwarze, federförmige Aggregate; schwer löslich in kaltem Wasser; t in heifsem Alkohol und besonders in heifsem Aether (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 437). — BAUER e, aufser dieser Verbindung, noch ein Salz $M_2.3J$ dar. — $M.HJ.HgJ_2$ (GROVES, *J.* 1858, . — $M_2.H_2S_2O_3 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Löslich in 32 Thln. kaltem Wasser und 050 Thln. kaltem Weingeist. — $M_2.H_2SO_4 + 5H_2O$ (REGNAULT, *A.* 26, 34).

Acetat. Glänzende, blumenkohlartige Krystallgruppen (MERCK, *A.* 24, 48). Drehungsögen: WILHELMY, *J.* 1850, 176; OUDEMANS, *A.* 166, 77. — Butyrat. $C_{17}H_{19}NO_3.C_4H_8O_2$. nbische Krystalle. Spec. Gew. = 1,215 bei 13°. Löslich in 7 Thln. Wasser bei 12,5° HARME). — Isovalerianat. Rhombische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 476). — Laktat $C_{17}H_{19}NO_3.C_3H_6O_3$. Monokline Tafeln und Nadeln. Spec. Gew. = 1,3574; löslich bei 13° in Thln. Wasser (DECHARME). — Oxalat $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Rhombische Prismen. Gew. = 1,286 bei 15°. Löslich in 21 Thln. Wasser von 12°; kaum löslich in Alkohol

(D.). — Tartrat $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzen; löslich in Wasser und Alk (ARPPE, *J.* 1851, 468). — Ditartrat $C_{17}H_{19}NO_3.C_4H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, platte, rhomb läre Prismen. In Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz (ARPPE). — Morphinpla cyanür $(C_{17}H_{19}NO_3.HCy)_2.PtCy_2$. Käsiger Niederschlag, aus mikroskopischen Krystallen stehend (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). — $C_{17}H_{19}NO_3.HCNS + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, glänz Nadeln (DOLLFUS, *A.* 65, 214). — Mellithat $(C_{17}H_{19}NO_3)_3.C_{12}H_6O_{12}$. Kleine, feine Sä unlöslich in Alkohol (KARMRODT, *A.* 81, 171).

Methylmorphin $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3(OH) + 5H_2O$. Die Verbindung $C_{17}H_{19}NO_3.C$ entsteht leicht beim Erwärmen von Morphin mit Methyljodid und Alkohol (How, A. 338). — Die freie Base lässt sich nur aus dem Sulfat durch Baryt bereiten (POLSTO BROOCKMANN, *B.* 13, 96). Sie bildet Nadeln (aus Aetheralkohol). Sehr leicht lösl Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft. Reducirt Silberoxyd. — $C_{17}H_{19}$ $CH_3J + H_2O$. Prismatische Nadeln (aus heifsem Wasser).

Aethylmorphin. Das Jodür $C_{17}H_{19}NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$ wird durch Erhitzen Morphin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° bereitet (How). Es krystallisirt aus W in feinen Nadeln; löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Acetyldimorphin $C_{36}H_{40}N_2O_7 = C_{34}H_{37}(C_2H_3O)N_2O_6$. *Bildung.* Beim Er von Morphin mit wenig Essigsäureanhydrid (WRIGHT, *Soc.* 27, 1038). — Gleich β-Acetylmorphin. — $C_{36}H_{40}N_2O_7.2HCl.PtCl_4$.

Acetylmorphin $C_{19}H_{21}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3$. *Bildung.* Entsteht in 3 fikationen beim Erhitzen von Morphin mit Essigsäureanhydrid (WRIGHT: BE WRIGHT, *Soc.* 28, 315).

α-Modifikation. Entsteht in kleinster Menge (2—3%) beim Erhitzen von Morphin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid. Wird auch beim Erhitzen von Morph 2 Thln. Eisessig gebildet (W.). — Krystallisirt aus Aether wasserfrei oder mit Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $C_{19}H_{21}NO_4.HCl + 3H_2O$. Wenig löslich in Wasser. Ammoniak fällt aus der Lösung die freie Base als amorphe Masse. — $(C_{19}H_{21}NO$ $PtCl_4$. Amorph.

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitz α-Acetylmorphin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT).

β-Modifikation. Entsteht in gröfster Menge beim Erhitzen von 1 Mol. M mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid. — Amorph; löslich in Aether. Das salzsaure Sal Wasser äufserst löslich. Es giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4.C_2H_5J$. Amorph.

γ-Derivat. Entsteht (zu etwa 25%) neben der β-Modifikation. Kry aus Aether leicht wasserfrei. Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr löslich un tallisirt schwer.

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4.C_2H_5J + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle.

Diacetylmorphin $C_{21}H_{23}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3$. *Bildung.* Durch Erhi Morphin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100—140° (WRIGHT). — I (aus Aether). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Färbt sich nicht mit Eise Sehr schwer löslich in NH_3 und Soda, leicht in Kalilauge. — $C_{21}H_{23}NO_5.HCl$. — $(C_{21}H_{23}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Amorph.

Aethylderivat $C_{21}H_{23}NO_5.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Ziemlich unbestän entsprechende Chlorid zersetzt sich noch leichter (BECKETT, WRIGHT).

α-Butyrylmorphin $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_4H_7O)NO_3$. *Darstellung.* Durch von 1 Thl. wasserfreiem Morphin mit 2 Thln. Buttersäure auf 130° (BECKETT, WRI 28, 16). — Krystalle (aus Aether). Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. — $C_{21}H_{25}$ Syrup; erstarrt zuweilen krystallinisch. — $(C_{21}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{21}H_{25}NO_4.C_2H_5J$. Amorph (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28,

β-Butyrylmorphin $C_{21}H_{25}NO_4$ scheint neben der α-Modifikation zu entste ist amorph und wird durch Eisenchlorid gebläut.

Dibutyrylmorphin $C_{25}H_{31}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_4H_7O)_2NO_3$. *Darstellung.* Aus und Buttersäureanhydrid bei 140° (B., W.). — Firnissartig. Zersetzt sich viel lang Diacetylmorphin, beim Kochen mit wässrigem Alkohol, in Butyrylmorphin un säure. — $C_{25}H_{31}NO_5.HCl$. Gummi. — $(C_{25}H_{31}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{25}H_{31}NO_5.C_2H_5J$. Weiche Masse.

Acetylbutyryldimorphin $C_{40}H_{46}N_2O_8 = C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3.C_{17}H_{18}(C_4H$ *Bildung.* Beim Kochen von Morphin mit einem Gemisch aus gleichen Molekül säure und Buttersäure (BECKETT, WRIGHT). — $C_{40}H_{46}N_2O_8.2HCl + 8H_2O$. Kryst

Benzoylmorphin $C_{24}H_{23}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_7H_5O)NO_3$. *Darstellung.* Aus Mor Benzoësäure bei 160° (B., W.). — Amorph. — $C_{24}H_{23}NO_4.HCl$. Krystalle; sehr schw in Wasser.

Dibenzoylmorphin $C_{31}H_{27}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3$. *Darstellung.* A

[illegible] Benzoësäureanhydrid bei 130° (B., W.); aus Morphin und Benzoylchlorid (POLSTORFF, *B.* [illegible] 98; WRIGHT, RENNIE, *Soc.* 37, 610). — Große Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: [illegible]—190,5 (cor.) (B., R). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{31}H_{27}NO_5.HCl$. Amorph, [illegible]r schwer löslich in kaltem Wasser (B., W.). — $(C_{31}H_{27}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100° (B., R.).

Aethylderivat $C_{31}H_{27}NO_5.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Alkohol).

Acetylbenzoylmorphin $C_{26}H_{25}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_2H_3O)(C_7H_5O)NO_3$. *Bildung.* Aus Acetylmorphin und Benzoësäureanhydrid bei 130° (B., W.). — Krystalle. — $C_{26}H_{25}NO_5$.[illegible]Cl. Amorph, leicht löslich in Wasser. — $(C_{26}H_{25}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{26}H_{25}NO_5.C_2H_5J$. Krystalle (aus Alkohol).

Succinylmorphin $C_{21}H_{23}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_4H_6O_3)NO_3 + 4H_2O$. *Darstellung.* Man [illegible]hitzt 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Bernsteinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 692). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Aether. Das salzsaure Salz krys[illegible]llisirt. — $(C_{21}H_{23}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Camphorylmorphin $C_{27}H_{33}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_{10}H_{16}O_3)NO_3$. *Bildung.* Entsteht in [illegible]hr kleiner Menge beim Erhitzen von Morphin mit Camphersäure (B., W.). — $(C_{27}H_{33}NO_6$.[illegible]Cl$)_2$.PtCl$_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Trimorphin $(C_{17}H_{19}NO_3)_3$. *Bildung.* Bei 3-stündigem Erhitzen von 30 g Morphin [illegible]it 30 ccm Vitriolöl und 30 ccm Wasser auf 100° (MAYER, WRIGHT, *Soc.* 26, 221). Beim [illegible]rhitzen von 1 Thl. Morphin mit 3 Thln. entwässerter Oxalsäure auf 140—150° (BECKETT, [illegible]RIGHT, *Soc.* 28, 698). — Amorph, löslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine Pur[illegible]urfärbung. — Das salzsaure Salz $(C_{17}H_{19}NO_3.HCl)_3$ ist ein Firniss. Liefert bei längerem [illegible]rhitzen mit conc. Salzsäure das Salz $C_{102}H_{112}Cl_2N_6O_{16}.6HCl$.

Tetramorphin $(C_{17}H_{19}NO_3)_4$. *Bildung.* Bildet sich, wie Trimorphin (s. d.), bei 10-stün[illegible]igem Erhitzen des Gemisches auf 100° (M., W.). — Amorph. Oxydirt sich sehr rasch [illegible] der Luft. Das salzsaure Salz $(C_{17}H_{19}NO_3.HCl)_4$ wird aus der wässrigen Lösung durch [illegible]HCl in Flocken gefällt. Erhitzt man Tetramorphin längere Zeit mit conc. Salzsäure, so [illegible]rhält man das Salz $C_{136}H_{152}N_8O_{24}.8HCl$. — Tetramorphin und Essigsäureanhydrid: [illegible]ECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 314. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_4.2H_2SO_4$ (Sulfomorphid). Entsteht beim [illegible]rhitzen von Morphin mit wenig überschüssiger Schwefelsäure auf 150—160° (ARPPE, *A.* 55, [illegible]96; LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 359). — Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in verdünnten Säuren.

Bromtetramorphin — s. S. 1951.

Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Morphin (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 172) oder Codeïn (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 179) mit conc. Salzsäure auf 140°. Beim Erhitzen von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure auf 140° (M., W.). Beim Erhitzen (20 Minuten lang) einer conc. Lösung von salzsaurem Morphin mit Chlorzinklösung (Siedep.: 200°) auf 120—125° (MAYER, *B.* 4, 121). — *Darstellung.* Für die Darstellung empfiehlt LIEBERT (*J.* 1872, 755) eine Salzsäure von höchstens 25 % anzuwenden. Man zerlegt das gebildete Salz durch $NaHCO_3$ und zieht die freie Base durch Aether aus. — Amorphe, weiße Masse; färbt sich im feuchten Zustande an der Luft grün. Etwas löslich in Wasser, namentlich in kohlensäurehaltigem. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Die Salze wirken stark brechenerregend. — Eine Lösung von Apomorphin in Kalilauge bräunt sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption. Nach dem Ansäuern mit HCl zieht Aether einen Farbstoff $C_{40}H_{34}N_2O_7$ aus, den man rein erhält durch Schütteln der Aetherschicht mit Sodalösung und Fällen des alkalischen Auszuges mit HCl. Der Farbstoff fällt dann in indigoblauen Flocken nieder (MAYER, WRIGHT, *Soc.* 26, 1082). — $C_{17}H_{17}NO_2.HCl$. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser.

Beim Kochen von Morphin mit conc. Salzsäure erhielten MAYER und WRIGHT, (*Soc.* 26, 215), außer Apomorphin, noch die Basen $C_{34}H_{39}ClN_2O_6$, $C_{34}H_{37}ClN_2O_5$, $(C_{17}H_{18}ClNO_2)_4$, $(C_{68}H_{77}ClN_4O_{12})_2$; ebenso wurden mit Chlorzinklösung, außer Apomorphin, noch erhalten $C_{136}H_{145}ClN_8O_{20}$ und $(C_{17}H_{17}NO_2)_8$.

Diapotetramorphin $C_{136}H_{146}N_8O_{22}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Apomorphin, beim Erhitzen vom Morphin mit Phosphorsäure auf 180—190° (WRIGHT, *Soc.* 25, 653). Wird vom beigemengten Apomorphin durch Aether getrennt, der nur diese Base aufnimmt. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. — Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure das Salz $C_{136}H_{146}Cl_2N_8O_{20}.8HCl$ und mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Salz $C_{136}H_{146}J_2N_8O_{20}.8HJ$.

Desoxymorphin — s. 1951.

Oxydimorphin $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Morphin mit Silbernitrit auf 60° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 4, 176); beim Behandeln von Morphin mit rothem Blutlaugensalz und Kali, $KMnO_4$ und auch beim Stehen einer ammoniakalischen Morphinlösung an der Luft (POLSTORFF, B. 13, 86, 91, 92). — Mikroskopische Krystalltafeln (aus Ammoniak). [illegible]lich in Wasser,

in verdünnter Schwefelsäure mit Ag_2SO_4. — Blättchen; leicht löslich in h
Base $C_{17}H_{21}NO_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer wässrigen Lös
Morphin mit Silbernitrit (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 4, 181). — Krystal
Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; in Ammoniak löslicher

Nitrosomorphin (?) $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O = C_{17}H_{18}(NO)NO_3 + H_2$C
Einleiten von salpetriger Säure in mit 30 Thln. Wasser angerührte
B. 4, 122). — Gelbe Krystalle. Liefert beim Kochen mit Wasser
beim Uebergiefsen mit verdünnter Schwefelsäure Oxydimorphinsulfat.

Verbindung $C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer
lösung mit Chlorkalklösung (MAYER). — Krystallinisch. Sehr leicht
Aether, NH_3; unlöslich in Säuren.

Verbindung $C_{34}H_{41}N_2JO_5.2HJ$. *Bildung.* Beim Erhitzen von
Soc. 25, 504) oder Codeïn (WRIGHT, *Soc.* 25, 151) mit Jodwassers
phor. — Farblos; amorph. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser
$C_{68}H_{81}JN_4O_{10}.4HJ$.

2. **Codeïn** $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO + H_2O$ (AN
— *Darstellung.* Opium wird einige Male mit kaltem Wasser ausge
Lösungen mit etwas Marmor versetzt, concentrirt und durch $CaCl_2$ gefä
mekonsaures Calcium aus, und das Filtrat giebt beim Concentriren ein Gem
Morphin und Codeïn (GREGORY, *A.* 7, 263; ROBIQUET, *A.* 5, 106). Man
NH_3 und erhält dadurch das Codeïn in Lösung. Beim Verdunsten der amm
scheidet sich salzsaures Codeïn ab, das man durch Kalilauge zersetzt. D
aus wasserhaltigem, aber alkoholfreiem Aether umkrystallisirt (ANDERSO
Krystalle (MILLER, *A.* 77, 381; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 547; SENARM
Scheidet sich aus wasserfreiem Aether in kleinen, wasserfreien Krystal
= 1,311—1,323 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Schmelzp.: 150° (ROBIQUE
für die Lösung in Alkohol (von 97 %) ist $\alpha_j = -135,8°$; in Alkohol
$-137,75°$ und in $CHCl_3 = -111,5°$ (HESSE, *A.* 176, 191). — 100
bei 15° 1,28 Thle.; bei 43° 3,77 Thle.; bei 100° 5,88 Thle. (ROBI
wässrigen Ammoniaks lösen bei 15,5° 1,46 Thl. (ANDERSON). Sehr leicht l
Alkohol, unlöslich in Ligroïn. 100 Thle. Fuselöl lösen 15,68 Thle.
9,6 Thle. Codeïn (KUBLY, *J.* 1866, 823). Löslich in Aether (Untersc
— Liefert beim Erhitzen mit Kali Methylamin und Trimethylamin (
Behandeln mit alkalischer Chamäleonlösung wird die Hälfte des S
entwickelt (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Chlor, Brom und S

15,5° in 20 Thln. Wasser. Drehungsvermögen in wässriger Lösung: a_j = — 108,18° (HESSE). — (Cod.HCl)$_2$.PtCl$_4$ + 4H$_2$O. Orangegelbe Krystallkörner; löslich unter Zersetzung in heißem Wasser. — Cod.HJ + H$_2$O. Lange Nadeln, löslich in 60 Thln. kalten Wassers. — Cod.HJ.J$_2$. Trikline, violette Krystalle; im durchfallenden Lichte rubinroth (ANDERSON, *J.* 1850, 429; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 439). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Cod.HJ.J$_4$. Grünlichgraue, unbeständige Nadeln (JÖRGENSEN). — Cod.HNO$_3$. Kleine Prismen. — Cod.H$_2$S$_2$O$_8$ + 5H$_2$O. Rhombische Prismen. Löslich in 18 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — Cod$_2$.H$_2$SO$_4$ + 5H$_2$O. Rhombische Prismen; löslich in 30 Thln. kalten Wassers. In wässriger Lösung ist a_j = 101,2° (HESSE). — Cod.H$_3$PO$_4$ + 1½H$_2$O. Schuppen oder kurze Prismen. — Oxalat (C$_{18}$H$_{21}$NO$_3$)$_2$.C$_2$H$_2$O$_4$ + 3H$_2$O. Kurze Prismen; löslich bei 15,5° in 30 Thln. Wasser. — Rhodanid C$_{18}$H$_{21}$NO$_3$.CNHS. Nadeln.

Cyanid C$_{18}$H$_{21}$NO$_3$(CN)$_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Cyangas in eine conc. alkoholische Lösung von Codeïn (ANDERSON). — Dünne, sechsseitige Blättchen (aus Aether-Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leichter in wässrigem Alkohol. Die Lösung scheidet beim Verdunsten Codeïn ab. Verbindet sich mit Säuren zu schwerlöslichen Salzen, die sich rasch zersetzen unter Entwickelung von NH$_3$ und CNH (ANDERSON).

Chlorcodeïn C$_{18}$H$_{20}$ClNO$_3$ + 1½H$_2$O. *Darstellung.* Durch Eintragen von KClO$_3$ in eine auf 65—70° erwärmte salzsaure Lösung von Codeïn (ANDERSON). — Silberglänzendes Krystallpulver. Schmelzp.: 170° (GERICHTEN, *A.* 210, 114). Wenig löslich in Aether und heißem Wasser, leicht in starkem Alkohol, sehr leicht in Ammoniak. Giebt mit PCl$_5$ eine Base C$_{18}$H$_{19}$Cl$_2$NO$_2$, die verschieden ist von der S. 1951 beschriebenen (G.). — (C$_{18}$H$_{20}$ClNO$_3$HCl)$_2$.PtCl$_4$. Hellgelber Niederschlag. — (C$_{18}$H$_{20}$ClNO$_3$)$_2$.H$_2$SO$_4$ + 4H$_2$O. Kurze Prismen.

Bromcodeïn C$_{18}$H$_{20}$BrNO$_3$. *Darstellung.* Man versetzt in Wasser suspendirtes Codeïn so lange mit Bromwasser, bis der entstehende Niederschlag von Bromcodeïndibromid nur noch langsam in Lösung geht. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich ein Theil des Bromcodeïnsalzes aus; den Rest gewinnt man durch Verdunsten. Das Salz wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Beim Stehen der Lösung krystallisirt dann allmählich freies Bromcodeïn aus (GERICHTEN, *A.* 210, 111). — Krystallisirt aus wässrigem Alkohol mit ½ oder 1½H$_2$O in Nadeln. Schmelzp.: 161—162° (G.). Sehr leicht löslich in NH$_3$; kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — (C$_{18}$H$_{20}$BrNO$_3$.HCl)$_2$.PtCl$_4$. Hellgelber, unlöslicher Niederschlag. — C$_{18}$H$_{20}$BrNO$_3$.HBr + H$_2$O. Kleine Prismen.

Tribromcodeïn C$_{18}$H$_{18}$Br$_3$NO$_3$. *Darstellung.* Aus Codeïn und überschüssigem Bromwasser (ANDERSON). — Amorph. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Bildet amorphe Salze. — (C$_{18}$H$_{18}$Br$_3$NO$_3$.HCl)$_2$.PtCl$_4$ (bei 100°). Braungelbes Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. — C$_{18}$H$_{18}$Br$_3$NO$_3$.HBr. Amorphes, gelbes Pulver, wenig löslich in Wasser.

Dijodcodeïn C$_{18}$H$_{19}$J$_2$NO$_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer concentrirten Lösung von salzsaurem Codeïn mit Chlorjod (BROWN, *A.* 92, 325). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. — (C$_{18}$H$_{19}$J$_2$NO$_3$.HCl)$_2$.PtCl$_4$ + H$_2$O. Gelber Niederschlag.

Nitrocodeïn C$_{18}$H$_{20}$N$_2$O$_5$ = C$_{18}$H$_{20}$(NO$_2$)NO$_3$. *Darstellung.* Man trägt Codeïn in erwärmte (nicht kochende) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) ein, erwärmt einige Zeit und fällt mit NH$_3$ (ANDERSON). — Dünne, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Aether und siedendem Wasser, reichlich in heißem Alkohol. — (C$_{18}$H$_{20}$N$_2$O$_5$.HCl)$_2$.PtCl$_4$ + 4H$_2$O. Gelbes, unlösliches Pulver. — (C$_{18}$H$_{20}$N$_2$O$_5$)$_2$.H$_2$SO$_4$. Nadeln.

Aethylcodeïn. Das Jodür C$_{18}$H$_{21}$NO$_3$.C$_2$H$_5$J wird durch Erhitzen von Codeïn mit C$_2$H$_5$J und Alkohol auf 100° dargestellt (HOW, *A.* 88, 339). — Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und löst sich leicht in kaltem Wasser. Von Alkalien wird es in der Kälte nicht angegriffen. Mit Ag$_2$O liefert es die stark alkalische, freie Base C$_{18}$H$_{21}$NO$_3$.C$_2$H$_5$(OH). Dieselbe geht beim Abdampfen der wässrigen Lösung in Aethocodeïn C$_{18}$H$_{20}$NO$_3$.C$_2$H$_5$ über, welches sich sehr energisch mit Methyljodid verbindet. Das entstandene Additionsprodukt C$_{18}$H$_{20}$NO$_3$.C$_2$H$_5$.CH$_3$J liefert mit Ag$_2$O eine Base, die beim Erhitzen auf 130° in das Phenanthrenchinonderivat C$_{15}$H$_{10}$O$_2$ und Methyläthylpropylamin zerfällt (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 1486). C$_{18}$H$_{20}$NO$_3$.C$_2$H$_5$.CH$_3$(OH) = C$_{15}$H$_{10}$O$_2$ + N(CH$_3$)(C$_2$H$_5$)(C$_3$H$_7$) + 2H$_2$O.

Aethylbromcodeïn. Bromcodeïn verbindet sich bei 100° mit Aethyljodid zu der Verbindung C$_{18}$H$_{20}$BrNO$_3$.C$_2$H$_5$J, aus welcher Ag$_2$O die freie Base C$_{18}$H$_{20}$BrNO$_3$.C$_2$H$_5$(OH) abscheidet, welche beim Abdampfen der wässrigen Lösung in das in langen Nadeln krystallisirende Aethobromcodeïn C$_{18}$H$_{19}$BrNO$_3$.C$_2$H$_5$ übergeht. Dieses löst sich leicht in Säuren und wird aus dieser Lösung durch freie und kohlensaure Alkalien gefällt. Es verbindet sich leicht mit Methyljodid zu der Verbindung C$_{18}$H$_{19}$BrNO$_3$.C$_2$H$_5$.CH$_3$J, aus welcher Ag$_2$O die freie Base C$_{18}$H$_{19}$BrNO$_3$.C$_2$H$_5$.CH$_3$(OH) abscheidet. Letztere liefert

beim Erhitzen ein Derivat des Phenanthrenchinons $C_{15}H_9BrO_2$ (GERICHTEN, SCHRÖT *B.* 15, 1485). $C_{18}H_{19}BrNO_3.C_2H_5.CH_3(OH) = C_{15}H_9BrO_2 + N(CH_3)(C_2H_5)(C_2H_4) + 2$

Acetylcodeïn $C_{20}H_{23}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen Codeïn mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid (WRIGHT, *Soc.* 27, 1031). – Kryst Wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. W löslich in NH_3 und Soda, leichter in Kalilauge. Wird von kochendem Wasser nur l sam verseift. — $C_{20}H_{23}NO_4.HCl + 2H_2O$. Krystallinisch. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Amorph gelber Niederschlag.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle; sehr wenig lösl. kaltem, absolutem Alkohol (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 318). — $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Krusten. — $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5Cl]_2.PtCl_4$.

Butyrylcodeïn $C_{22}H_{27}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_4H_7O)NO_3$. *Darstellung.* Aus Codeïn Buttersäure oder Buttersäureanhydrid (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 15). — Amorph. — $C_{22}H_{27}NO_4.HCl + 3H_2O$. Krystalle. — $(C_{22}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_4H_7O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 321).

Benzoylcodeïn $C_{25}H_{25}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_7H_5O)NO_3$. *Bildung.* Aus Codeïn Benzoësäureanhydrid (BECKETT, WRIGHT). — Krystalle (aus Aether). Sehr wenig in heißem Wasser. — $C_{25}H_{25}NO_4.HCl + H_2O$. Krystallinisch. — $(C_{25}H_{25}NO_4.HCl)_2$

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_7H_5O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle.

Succinylcodeïn $C_{22}H_{25}NO_6 + 5H_2O = C_{18}H_{20}(C_4H_5O_3)NO_3 + 5H_2O$. *Dar* Durch Erhitzen von 1 Thl. Codeïn mit 2 Thln. Bernsteinsäure auf 180° (BECKETT, *Soc.* 28, 689). — Krystalle (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser, Aether und Benz in kaltem Alkohol, leicht in Alkalien und Säuren. Verbindet sich mit Säuren u die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig; das Barytsalz wird d völlig zersetzt. — $C_{22}H_{25}NO_6.HCl + H_2O$. Krystalle, mäßig löslich in Wasser. — $(C_{22}H_{25}$ $PtCl_4$. Niederschlag.

Camphorylcodeïn $C_{28}H_{35}NO_6 + 4H_2O = C_{18}H_{20}(C_{10}H_{15}O_3)NO_3 + 4H_2O$. Aus Codeïn und Camphersäure bei 180° (BECKETT, WRIGHT). — Krys wässrigem Alkohol); scheidet sich aus Alkohol von 80% mit $3H_2O$ aus. — HCl + $3H_2O$. Krystalle (aus wässrigem Alkohol). — $(C_{28}H_{35}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag.

Dicodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3.H_2O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Codeïn mit säure (ANDERSON) oder mit Phosphorsäure auf 200° (WRIGHT, *Soc.* 25, 506 Oxalsäure auf 140—150° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 696). — Wird aus der Salze durch Soda sofort gefällt (während Codeïn erst nach einiger Ze als ein amorphes Pulver. Kann auch (aus Aether) krystallisirt erhalten werden WRIGHT, *Soc.* 28, 312). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aeth beim Erhitzen mit conc. Salzsäure das Salz $C_{72}H_{83}ClN_4O_{11}.4HCl$. — $(C_{18}H_{21}$ $3H_2O)_2$. Krystalle.

Acetyldicodeïn $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3]_2$. Amorph. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl$ + Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch.

Tricodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3)_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Codeïn mit Sc (WRIGHT, *Soc.* 25, 507) oder von salzsaurem Codeïn mit Chlorzink (WRIGH 101). — Amorph; löslich in Aether und Alkohol. Bildet amorphe Salze. I Erhitzen mit conc. Salzsäure Apocodeïn.

Tetracodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3)_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Codeïn mit säure (WRIGHT, *Soc.* 25, 506) oder mit $ZnCl_2$ (?) (WRIGHT, *Soc.* 27, 107). leichtesten rein erhalten durch dreistündiges Kochen einer Lösung von wasserfre in Benzol mit trocknem Natriumalkoholat (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 324). unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurrotl Das salzsaure Salz ist amorph; zerfließlich.

Acetyltetracodeïn $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3]_4$. Amorph. Löslich in Alkohol in verdünnter Salzsäure.

Tartryltetracodeïn (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Codeïn mit We 180—190° (B., W., *Soc.* 28, 695). — Unlöslich in Wasser und verdünnter Sal

Chlorocodid $C_{18}H_{20}ClNO_2$. *Bildung.* Bei 12—15stündigem Erhitzen Codeïn mit 10—15 Thln. conc. Salzsäure auf dem Wasserbade (MATTHIESSEN *A. Spl.* 7, 364). $C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = C_{18}H_{20}ClNO_2 + H_2O$. Man verdunstet bade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, fällt mit $NaHCO_3$, wäscht schlag mit NH_3 und reinigt ihn durch Lösen in HCl und fraktionnirtes Fällen mi — Amorph; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen auf 130—140° in HCl und Codeïn. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure

...tung in Methylchlorid und Apomorphin ein. — $C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl$. Amorph. — $(C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Base $C_{18}H_{20}ClNO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Codeïn mit PCl_5 in der Kälte (GERICHTEN, *A.* 210, 107). — *Darstellung.* Man trägt bei 120° getrocknetes, fein pulverisirtes Codeïn in überschüssiges Phosphorpentachlorid ein, das mit dem fünffachen Gewicht $POCl_3$ übergossen ist. Durch Schütteln des kalt gehaltenen Gemisches bewirkt man völlige Lösung des ...; dann wird in viel Wasser gegossen und die Flüssigkeit längere Zeit stehen gelassen. Der anfangs gebildete Niederschlag geht dann gröfstentheils in Lösung; man filtrirt, fällt das Filtrat mit NH_3 und trocknet den Niederschlag über H_2SO_4. Er wird erst aus absol. Alkohol und dann aus Ligroïn umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Blätter (aus Ligroïn). Schmilzt bei 147—148° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Ligroïn. Schwache Base. Das salzsaure Salz ist ein zäher Syrup, der zu einer glasigen Masse eintrocknet. — $(C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag. Wird bei 100° braunschwarz.

Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Codeïn in der Wärme (GERICHTEN). — *Darstellung.* Man zerreibt (1 Mol.) Codeïn (bei 110° getrocknet) mit (2—3 Mol.) PCl_5, trägt das Gemisch in $POCl_3$ ein und erhält es auf 60—70°. Dann wird die Masse vorsichtig in Wasser gegossen, die stets kalt gehaltene Flüssigkeit mit NH_3 gefällt und der Niederschlag in HCl gelöst und mit NH_3 gefällt. Man löst ihn dann in möglichst wenig HCl, concentrirt die Lösung stark auf dem Wasserbade, krystallisirt das ausgeschiedene Salz aus Wasser um und zerlegt es durch NH_3. Die freie Base wird über H_2SO_4 getrocknet und aus absol. Alkohol umkrystallisirt. — Derbe, diamantglänzende, rhombische (?) Prismen. Schmilzt bei 196—197° zu einer braunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwerer in Ligroïn. — Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwerer löslich als salzsaures Codeïn. Bei 160—170° zersetzt es sich unter Abgabe von HCl. — $(C_{18}H_{19}Cl_2NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus kochendem, salzsäurehaltigem Wasser).

Bromocodid $C_{18}H_{20}BrNO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Desoxycodeïn und Bromtetracodeïn, beim Erwärmen von Codeïn mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) auf 100° (WRIGHT, *J.* 1871, 777). Man fällt die Lösung mit Soda und behandelt den Niederschlag mit Aether, welcher Bromtetracodeïn ungelöst lässt. — Sehr unbeständig. — $C_{18}H_{20}BrNO_2.HBr$. Gummiartig.

Desoxycodeïn $C_{18}H_{21}NO_2$. *Bildung.* S. Bromocodid. — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Färbt sich rasch an der Luft. — $C_{18}H_{21}NO_2.HBr$. Kleine Krystalle.

Bromtetracodeïn $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}$. *Bildung.* S. Bromocodid — Färbt sich an der Luft rasch dunkel. Das Salz $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}.4HBr$ wird durch Fällen mit conc. Säure erhalten. Behandelt man das rohe Bromtetracodeïn mit starker Salzsäure, so fällt salzsaures Chlortetracodeïn $C_{72}H_{83}ClN_4O_{12}.4HCl$ aus. Durch Einwirkung von HBr entstehen aus Bromtetracodeïn Methylbromid und Bromtetramorphin $C_{68}H_{75}BrN_4O_{12}$. Dieses giebt mit Salzsäure erst die Verbindung $C_{70}H_{79}ClN_4O_{12}.4HCl$ und dann Chlortetracodeïn.

Base $C_{18}H_{19}ClBrNO_2$. *Bildung.* Aus Bromcodeïn und PCl_5 (GERICHTEN, *A.* 210, 113). Man verfährt wie bei der Darstellung der Base $C_{18}H_{20}ClNO_2$ (S. oben). — Derbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht allmählich eine grünbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau und auf Zusatz von Alkali grün wird. Das salzsaure Salz ist ein zäher Syrup, der bei längerem Stehen zu einer glasigen Masse eintrocknet. — $(C_{18}H_{19}ClBrNO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus orangegelben Flocken bestehend.

Desoxymorphin $C_{17}H_{19}NO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben $CH_3.Br$ und Bromtetramorphin, bei der Einwirkung von HBr auf Bromcodeïn (WRIGHT). — Gleicht ganz dem Desoxycodeïn.

Codeïn und HJ. Durch Erhitzen von Codeïn mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 100° entsteht das Salz $C_{68}H_{86}J_2N_4O_{12}.4HJ$ und bei 110—115°: $C_{68}H_{82}J_2N_4O_{10}.4HJ$. Diese Salze liefern mit Soda oder Wasser: $C_{68}H_{81}JN_4O_{10}.4HJ$ und $C_{68}H_{80}N_4O_{10}.4HJ$. Letztere Verbindung wird von HJ in $C_{68}H_{107}J_3N_4O_{22}.4HJ$ übergeführt. Bei 135° entsteht aus Codeïn, HJ und Phosphor: $C_{68}H_{82}J_2N_4O_6.4HJ$, aus welchem $C_{68}H_{88}N_4O_{10}.4HJ$, $C_{68}H_{89}JN_4O_{10}.4HJ$, $C_{68}H_{108}J_3N_4O_{16}.4HJ$ sich darstellen lassen (WRIGHT).

Apocodeïn $C_{18}H_{19}NO_2$. *Bildung.* Bei 15 Minuten langem Erhitzen von salzsaurem Codeïn mit einer überschüssigen, concentrirten Chlorzinklösung auf 170—180° (MATTHIESSEN, BURNSIDE, *A.* 158, 131). Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Apocodeïn aus. — Amorphe, gummiartige Masse. Löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$; fast unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{19}NO_2.HCl$. Amorph; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure.

3. **Hydrocotarnin** $C_{12}H_{15}NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* Im Opium (Hesse, A. Spl. 8, 326). — *Bildung.* Beim Behandeln von Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3$ mit Zink und Salzsäure (Beckett, Wright, *Soc.* 28, 577); entsteht, neben etwas Mekonin, beim Behandeln von Narkotin mit Zn und HCl; auch bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und H_2SO_4 entsteht etwas Hydrocotarnin (B., W.). — *Darstellung.* Aus Opium — s. Thebaïn. Aus Cotarnin. Man trägt Zinkgranalien in eine verdünnte, kalte, salzsaure Lösung von Cotarnin ein, übersättigt nach einigen Tagen mit NH_3 und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 50° (H.); 55° (B., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl; beim Erwärmen wird die Lösung intensiv carmoisinroth und zuletzt schmutzig rothviolett. Wird von Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, Braunstein oder $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4) in Cotarnin zurückverwandelt. Mit Brom entstehen Mono- und Tribromhydrocotarnin. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (B., W., *Soc.* 29, 170).

Salze: Hesse. — $C_{12}H_{15}NO_3.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Prismen, äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in orangerothe Prismen umsetzt. — $C_{12}H_{15}NO_3.HBr + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle; viel weniger in Wasser löslich als das salzsaure Salz (Reindarstellung von Hydrocotarnin) (Wright, *Soc.* 32, 537). — $C_{12}H_{15}NO_3.HJ$. Kurze, gelbliche Prismen. Löslich bei 18° in 50,6 Thln. Wasser.

Aethylhydrocotarnin (Beckett, Wright, *Soc.* 29, 165). Die Verbindung $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Hydrocotarnin mit C_2H_5J und absolutem Alkohol auf 100°. Sie bildet Blättchen, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol lösen. Durch Schütteln mit Ag_2O erhält man daraus das stark alkalische Aethylhydrocotarnin. Dasselbe giebt mit C_2H_5J wieder das Jodür $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5J$. — $C_{12}H_{15}NO_3.HCl$. — $(C_{12}H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. — Carbonat $(C_{12}H_{15}NO_3)_2.CH_2O_3 + 4H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Bromhydrocotarnin $C_{12}H_{14}BrNO_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Bromwasser in eine wässrige Lösung von bromwasserstoffsaurem Hydrocotarnin. Beim Behandeln von Bromcotarnin mit Zink und Salzsäure (Wright, *Soc.* 32, 531). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 76—78° (cor.). — $(C_{12}H_{14}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. — $C_{12}H_{14}BrNO_3.HBr$. Krystalle.

Dibromhydrocotarnin $C_{12}H_{13}Br_2NO_3$. Das HBr-Salz scheidet sich aus beim Vermischen einer Lösung von bromwasserstoffsaurem Cotarnin mit Brom (Wright).

4. **Thebaïn** $C_{19}H_{21}NO_3$ (Anderson, *A.* 86, 184; Hesse, *A.* 153, 61). *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Morphins (nach Gregory) wird mit NH_3 versetzt. Hierdurch fallen Narkotin und Thebaïn nieder, während Narceïn gelöst bleibt. Den Niederchlag löst man in Alkohol und krystallisirt das zunächst sich ausscheidende Narkotin wiederholt aus Alkohol um. Die alkoholischen Filtrate werden verdunstet, der Rückstand mit heifser verdünnter Essigsäure behandelt und die saure Lösung mit Bleiessig bis zu alkalischer Reaktion versetzt. Hierdurch wird alles Narkotin gefällt, während Thebaïn in Lösung bleibt (Anderson). — Der wässrige Opiumauszug wird mit Soda oder Kalk gefällt, der Niederschlag in Aether gelöst, die Aetherlösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung unter Umrühren, in überschüssige Natronlauge gegossen. Hierdurch werden Thebaïn, Papaverin u. a. Basen gefällt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit HCl neutralisirt, mit NH_3 gefällt und die Flüssigkeit durch Schütteln mit $CHCl_3$ von den freien Basen (Codeïn, Lanthopin, Mekonidin u. a.) befreit. Der Niederschlag von Thebaïn u. s. w. wird mit wässrigem Weingeist erwärmt, dann mit verdünnter Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und hierauf mit dem dreifachen Volumen kochenden Wassers versetzt. Man verjagt den Alkohol durch Erwärmen auf 50°, filtrirt das Gemenge von Papaverin und Narkotin ab und fällt aus dem Filtrate, durch pulverisirte Weinsäure, Thebaïnditartrat. Das Filtrat von diesem Salze wird in der Wärme, genau mit NH_3 neutralisirt, und nach dem Erkalten mit 3% vom Gewicht des Filtrates an $NaHCO_3$ versetzt. Nach 8 Tagen giefst man die Flüssigkeit ab, fällt mit ... und behandelt die Lösung und den Niederschlag mit Benzol. Aus der Benzollösung scheiden sich zunächst Cryptopin und Protopin ab. Schüttelt man dieselbe dann mit Natriumdicarbonatlösung, so fällt Laudanosin nieder und leitet man endlich in die Benzollösung Salzsäuregas, so entsteht eine Fällung von salzsaurem Hydrocotarnin (Hesse, *A. Spl.* 8, 262). Das Thebaïndiartrat krystallisirt man aus heifsem Wasser um. — Blätter (aus wässrigem Alkohol), Prismen (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 193° (H.). Nicht sublimirbar. Geschmacklos. Spec. Gew. = 1,282—1,305 (Schröder, *B.* 13, 1074). Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) ist $\alpha_j = -218{,}64°$ bei 15° (Hesse, *A.* 176, 196). — Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in 140 Thln. Aether bei ... (H.). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 1,67 Thle., und 100 Thle kaltes Benzol 5,27 Thebaïn (Kubly, *J.* 1866, 823). Etwas löslich in NH_3 und Kalkmilch. Löst sich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe. Wird durch verdünnte Mineralsäuren, schon ...

leicht zersetzt. Erhitzt man es mit verdünnter Salzsäure, so geht es in das isomere ...nin und durch concentrirte Säure in Thebaïcin über. Sehr giftig (BAXT, *J.* 1867, — Verhalten gegen Essigsäureanhydrid: BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 652.

Salze: HESSE. Th = $C_{19}H_{21}NO_3$. — Th.HCl + H_2O. Große, rhombische Prismen. Löst ...i 10° in 15,8 Thln. Wasser. Drehungsvermögen: α_j = — (168,32—2,33. p) (HESSE, *A.* ... 97). — $(Th.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in orangefarbene ...n umsetzt. — Oxalat $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Löslich in 9,7 Wasser bei 10°; sehr leicht in Alkohol. — $C_{19}H_{21}NO_3.C_2H_2O_4 + H_2O$. Große Prismen, bei 20° in 44,5 Thln. Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Prismen. ... bei 20° in 130 Thln. Wasser. — Mekonsaures Salz $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.C_7H_4O_7 + 6H_2O$. ...en (aus Alkohol). Löslich bei 20° in 130 Thln. Wasser.

Thebenin $C_{19}H_{21}NO_3$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Thebaïn mit 20 Thln. Salz- (spec. Gew. = 1,04) auf, giebt dann das gleiche Volumen kalten Wassers hinzu und krys- ...rt das nach 2 Tagen ausgeschiedene salzsaure Thebenin aus essigsäurehaltigem Wasser um ...). — Amorph. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kochendem Alkohol. ...slich in NH_3, leicht löslich in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe (charakte- ...ch). Oxydirt sich leicht, namentlich in Gegenwart von Alkali. Wird durch Säuren in Thebaïcin verwandelt. — $C_{19}H_{21}NO_3.HCl + 3H_2O$. Große Blätter; löslich in 100 kalten Wassers. — $(C_{19}H_{21}NO_3.HCl)_2.HgCl_2 + 2H_2O$. Sehr lange Prismen. — $(C_{19}H_{21}NO_3)_2$. ...$O_4 + 2H_2O$. Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Dioxalat $C_{19}H_{21}NO_3$. ...$O_4 + H_2O$. Prismen; etwas löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Thebaïcin. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Thebaïn oder Thebenin mit starker ...säure (HESSE). — Gelb, amorph. Unlöslich in Wasser, Ammoniak, Aether, Benzol; ...er löslich in heißem Alkohol, leicht in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit dunkel- ...er Farbe. Die Salze sind amorph.

5. **Pseudomorphin** $C_{17}H_{19}NO_4 + 4H_2O$ (HESSE, *A.* 141, 87; *A. Spl.* 8, 267). *Darstellung.* ...et sich im salzsauren Morphin, wenn dieses nach dem GREGORY'schen Verfahren bereitet ... Man löst dasselbe in Alkohol und fällt durch NH_3 Morphin aus. Das Filtrat wird mit schwach übersättigt, der Alkohol abgedampft und die Lösung mit NH_3 gefällt. Man löst den ...erschlag in Essigsäure und versetzt die Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis dieselbe eben sauer reagirt. Hierdurch wird nur Pseudomorphin gefällt (HESSE, *A.* 141, 87). — Wird einer heißen, verdünnten Lösung des salzsauren Salzes durch Seignettesalz in ...nzenden Schüppchen gefällt. Aus concentrirten Lösungen mit NH_3 gefällt, hält nur $1H_2O$. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, verdünnter Schwefel- ...ure und Sodalösung. Leicht löslich in Kalilauge, etwas löslich in Kalkmilch, wenig wässrigem Ammoniak, sehr leicht in alkoholischem. Löst sich in Vitriolöl mit ...vengrüner Farbe und in concentrirter Salpetersäure mit intensiv orangerother Farbe, ...ie bald in gelb übergeht. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Reduk- ...onsmittel (SO_2, H_2S, Zink) wirken nicht ein. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu ...chmelzen. Linksdrehend; für das (wasserhaltige) salzsaure Salz ist in wässriger Lösung α_j = — (114,76—4,96. p) und in der Lösung von (11 Mol.) NaOH: α_j = — 198,86° (HESSE, *A.* 176, 195). — $Ps.HCl + H_2O$. Krystallpulver; löslich bei 20° in 70 Thln. Wasser. — $(Ps.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $Ps.HJ + H_2O$. Kleine Prismen; löslich bei 18° in 793 Thln. Wasser. — $Ps_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Kleine Blättchen; löslich bei 20° in 422 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol und verdünnter Schwefelsäure. — $Ps_2.H_2Cr_2O_7 + 4H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Löslich bei 18° in 1090 Thln. Wasser; unlöslich in Alkohol.

Oxalat $(C_{17}H_{19}NO_4)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Niederschlag, aus kleinen Prismen bestehend. Löslich bei 20° in 1940 Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{17}H_{19}NO_4.C_4H_6O_6 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Löslich bei 18° in 429 Thln. Wasser.

6. **Codamin** $C_{20}H_{25}NO_4$ (HESSE, *A.* 153, 56; *A. Spl.* 8, 280). *Darstellung.* Bleibt in der alkalischen Lösung wenn der wässrige Opiumauszug durch Kalk oder Soda gefällt wird. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, behandelt die Aetherlösung mit verdünnter Essigsäure und neutralisirt die essigsaure Lösung genau mit NH_3, wodurch Lanthopin gefällt wird. Man filtrirt dasselbe ab und fällt durch mehr NH_3 Codamin u. s. w. Der Niederschlag, in Aether gelöst, giebt erst eine Krystallisation von Laudanin und dann von Codamin. Man reinigt dieses durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch Mekonidin zerstört wird und isolirt es dann durch NH_3 und Aether. Es wird aus Aether umkrystallisirt. — Große, sechsseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, sehr leicht in Alkohol. Reagirt alkalisch. Frisch gefälltes Codamin löst sich in Alkalien, besonders leicht in Kalilauge. Löst sich in concentrirter Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe und in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit grünlichblauer Farbe, die bei 150° dunkelviolett wird. Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün.

— Bildet amorphe Salze. — $(C_{20}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher schlag; sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{25}NO_4.HJ + 1^1/_2H_2O$. Krystallpulver; sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

7. **Laudanin** $C_{20}H_{25}NO_4$ (HESSE, *A. Spl.* 8. 272). *Darstellung.* Siehe Codeïn ausgeschiedene Laudanin wird in Essigsäure gelöst und die Lösung mit überschüssigem versetzt. Hierdurch wird beigemengtes Cryptopin gefällt. Das alkalische Filtrat fällt m NH_4Cl, löst den Niederschlag in Essigsäure und fällt durch KJ Laudaninsalz, das m NH_3 zerlegt. Das freie Laudanin wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A.* 15 — Kleine Prismen. Schmelzp.: 166°. Spec. Gew. = 1,2555 (SCHRÖDER, *B.* 13, Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Löslich bei 16° i Thln. Aether. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2, ist α_j = — (HESSE, *A.* 176, 201). Wird aus den Salzen durch Kali und Natron in amorphen Fl gefällt, die bald krystallinisch werden und sich im Ueberschuss des Fällungsmittels l Kann durch $CHCl_3$ aus der ammoniakalischen, aber nicht aus der kalischen L ausgezogen werden. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit intensiver Ros die bei 150° dunkelviolett wird. Wird von Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Gesch los; die Salze schmecken bitter. Giftig; das salzsaure Salz wirkt wie Strychnin. I alkalisch. Verbindet sich auch mit Basen; bildet mit Kali eine krystallisirte Verbi die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Kalilauge löst. — L = $C_{20}H$ — $L.HCl + 6H_2O$. Warzen; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Kochsal Inaktiv. — $(L.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — L.HBr · Warzen; löst sich bei 20° in 29 Thln. Wasser. — $L.HJ + H_2O$. Krystallpul lich bei 15° in 500 Thln. Wasser; unlöslich in Jodkaliumlösung. — $L_2.H_2SO_4$ · Kleine Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in verdünnter Schwefel Dioxalat $C_{20}H_{25}NO_4.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 110°. Löslich in 45,7 Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{20}H_{25}NO_4.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzen; Schmel Löst sich bei 15° in 20,6 Thln. Wasser.

8. **Laudanosin** $C_{21}H_{27}NO_4$ (HESSE, *A. Spl.* 8, 321). *Darstellung.* Siel (S. 1952). Unterscheidet sich vom Thebaïn und Cryptopin durch seine größere Li Aether. Zur Reinigung löst man es in Essigsäure, fällt mit KJ und zerlegt das g durch NH_3. Die freie Base wird aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt. — N Benzol). Schmelzp.: 89°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich dem Benzol oder Ligroïn; äuſserst leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. L 16° in 19,3 Thln. Aether. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in haltigem Vitriolöl mit braunrother Farbe, die bei 150° grün und dann bleib violett wird. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Schmeckt se bitter; die Salze schmecken äuſserst bitter. Rechtsdrehend; für die Lösung und bei p = 2 (t = 15°) ist $\alpha_j = + 103{,}23°$. In salzsäurehaltigem Wasser HCl) und bei p = 2 und t = 22,5° ist $\alpha_j = + 108{,}41°$ (HESSE, *A.* 176, 202). — HCl)$_2$.$PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — C $+ ^1/_2H_2O$. Kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alk oxalat $C_{21}H_{27}NO_4.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Prismen; sehr leicht löslich in Wasser.

9. **Mekonidin** $C_{21}H_{23}NO_4$ (HESSE, *A.* 153, 47). *Darstellung.* Siehe Thebaïn formlösung des Lanthopins, Mekonidins u. s. w. wird mit Essigsäure geschüttelt, die keit mit NH_3 genau neutralisirt und dadurch Lanthopin ausgefällt. Das Filtrat üb mit Kali und schüttelt wiederholt mit Aether. In die ersten Aetherauszüge geht das Codeïn über. Die späteren Aetherauszüge liefern bei langsamem Verdunsten Laudanin. Die Mutterlauge davon wird mit Natriumdicarbonatlösung geschüttel dann, bei weiterem Verdunsten, Codeïn. Die letzte Mutterlauge wird mit verdünn geschüttelt, die Lösung mit NaCl gesättigt, der Niederschlag von salzsaurem Me wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit NaCl gereinigt und endlich durch $NaHCO_3$ zerlegt. — Bräunlichgelbe, durchsichtige, amorphe Masse (aus Aether 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löst sich sch leicht in Natronlauge. Kann aus der Lösung in Natron durch Aether nich werden, wohl aber aus der Lösung in NH_3 oder Kalk. Wird durch Säure zersetzt, unter Rothfärbung. — $(C_{21}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Nie sich bald röthet.

10. **Papaverin** $C_{21}H_{21}NO_4$ (MERCK, *A.* 66, 125; 73, 50; ANDERSON, *A.* 94, *A.* 153, 75; *A. Spl.* 8, 289). *Darstellung.* Siehe Thebaïn. Der Niederschlag von I Narkotin wird in überschüssiger Oxalsäure gelöst und dadurch Papaverindioxalat dem Filtrate schlägt man durch NH_3 das Narkotin nieder. Das Papaverindiox Wasser umkrystallisirt, durch $CaCl_2$ zerlegt und dann mit NH_3 freies Papaverin schieden, das man aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Prismen. Schmel

Gew. = 1,308—1,337 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075). Leicht löslich in heißem Alkohol, CCl_3 und Aceton; ziemlich leicht in heißem Benzol. Löslich bei 10° in 258 Thln. r (H.). Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol von 97% und bei p = 2, t = 15° = —4°. Das salzsäure Salz ist inaktiv (HESSE, *A.* 176, 198). Löst sich in kaltem .öl ohne Färbung; beim Erwärmen wird die Lösung dunkelviolett. Beim Er- von Papaverin mit Aethyljodid und Alkohol entsteht nur jodwasserstoffsaures Papa- (How, *A.* 92, 336). Entwickelt, beim Behandeln mit einer alkalischen Chamäleon- , die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). — Nicht wirkt schlafmachend (BAXT, *J.* 1867, 525).

alze: HESSE. Pa = $C_{21}H_{21}NO_4$. — Pa.HCl. Rhombische Säulen (KOPP, *A.* 66, 127). bei 18° in 37,3 Thln. Wasser (H.). — $(Pa.HCl)_2.HgCl_2$. Rhombische Blättchen. — $Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Dunkelgelber Niederschlag, aus Prismen bestehend. — Pa.HJ. Rhom- Krystalle (aus Alkohol) (How, *A.* 92, 336). — $Pa.HJ.J_2$. Purpurrothe, rektanguläre en (ANDERSON; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 441). — $Pa.HJ.J_4$. Dünne, röthliche Nadeln Alkohol) (ANDERSON). — $Pa.HNO_3$. Große Prismen (HESSE; MERCK). — Dioxalat $_1NO_4.C_2H_2O_4$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol; löslich bei 10° in 388 Thln. r. — Saures mekonsaures Papaverin $C_{21}H_{21}NO_4.C_7H_4O_7 + H_2O$. Kleine Prismen Weingeist). Schwer löslich in Alkohol und in kochendem Wasser.

Brompapaverin $C_{21}H_{20}BrNO_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen von salzsaurem Papa- mit Bromwasser (ANDERSON). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $C_{21}H_{20}BrNO_4.HBr$. Krystallpulver (aus siedendem ol). Unlöslich in Wasser.

Nitropapaverin $C_{21}H_{20}N_2O_6 + H_2O = C_{21}H_{20}(NO_2)NO_4 + H_2O$. *Darstellung.* Man t 1 Thl. Papaverin mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) zum Kochen. Beim en krystallisirt salpetersaures Nitropapaverin, das man durch NH_3 zerlegt. Die freie wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Na_2SO_4 versetzt und das gefällte Sulfat NH_3 zerlegt (HESSE, *A. Spl.* 8, 292; vrgl. ANDERSON). — Blassgelbe, zarte Prismen wässrigem Alkohol). Färbt sich am Lichte sehr rasch gelb. Schmelzp.: 163°. Un- in Wasser und Alkalien. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr in $CHCl_3$. Löslich bei 12° in 3100 Thln. Aether (H.). Schwer löslich in Essig- und in kochendem Benzol. Löst sich in Vitriolöl bei 150° mit schmutzig dunkel- er Farbe.

Salze: HESSE. Pn = $C_{21}H_{20}N_2O_6$. — Pn.HCl + $1^1/_2H_2O$. Blassgelbe, seideglänzende, Prismen. Löslich bei 16° in 288 Thln. Wasser. — $(Pn.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystalli- r Niederschlag. — Pn.HJ. Gelbe, kleine Blättchen und kurze Prismen. Kaum löslich in Wasser. — $Pn.HNO_3 + H_2O$. Kleine Prismen, etwas löslich in kochendem Wasser, fast icht in kaltem. — $Pn_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Zarte, blassgelbe Prismen. Kaum löslich in kaltem r, ziemlich leicht in heißem. — Dioxalat $C_{21}H_{20}N_2O_6.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen. schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$ (HESSE, *A.* 153, 57; *A. Spl.* 8, 271). *Darstellung.* Siehe idin. Das Lanthopin wird mit Alkohol ausgekocht, dann in verdünnter Salzsäure gelöst, ösung mit NaCl gefällt, das salzsaure Salz durch NH_3 gefällt und die freie Base aus umkrystallisirt. — Mikroskopische Prismen. Schmilzt gegen 200°. Kaum löslich kohol, äußerst schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in $CHCl_3$, sehr r in Essigsäure. Wird aus der essigsauren Lösung durch NH_3 gefällt, noch ehe ösung neutral reagirt. Löslich in Kalilauge und Kalkmilch, aber nicht in NH_3. ösung in Vitriolöl ist farblos und wird bei 150° bräunlich gelb. Giebt mit Eisen- d keine Färbung. — Die Salze krystallisiren, scheiden sich aber gallertartig aus. — $_5NO_4.HCl + 6H_2O$. Aeußerst dünne Krystalle. — $(C_{23}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Citro- lbes, unlösliches Krystallpulver.

Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$ (HESSE, *A. Spl.* 8, 318). *Darstellung.* Siehe Cryptopin. Die rlauge vom Cryptopindioxalat wird mit NH_3 und Aether behandelt, der Aether mit ver- er Salzsäure geschüttelt und die saure Lösung mit conc. Salzsäure vermischt. Die körnigen, ren Krystalle des salzsauren Protopins werden durch Schlemmen von beigemengtem Cryp- alz befreit und durch NH_3 zerlegt. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. lich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol oder Benzol, sehr schwer in r, mäßig leicht in $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Etwas in NH_3, unlöslich in Kalilauge. Frisch gefälltes Protopin löst sich in Aether, let sich aber aus dieser Lösung bald in charakteristischen, sehr kleinen, warzen- g vereinigten Prismen ab. Löst sich in eisenoxydhaltiger Schwefelsäure mit dunkel- ter Farbe. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $(C_{20}H_{19}NO_5.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. , krystallinischer Niederschlag. — Das salzsaure Salz bildet rhombische Prismen, die hr schwer in Wasser und gar nicht in Salzsäure lösen.

13. **Cryptopin** $C_{21}H_{23}NO_5$ (HESSE, *A. Spl.* 8, 299; vrgl. T. u. H. Smith, *J.* 1867, 523). — *Darstellung.* Aus dem Filtrat von der Darstellung des Thebaïnditartrats … werden Cryptopin und Protopin gefällt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und durch conc. Salzsäure gefällt. Die gefällten salzsauren Salze zerlegt man durch NH_3 und behandelt die freien Basen mit überschüssiger Oxalsäure. Dadurch wird Cryptopindioxalat gefällt, das man mit NH_3 zerlegt. Das freie Cryptopin wird aus Alkohol umkrystallisirt (Hesse). — Kleine, sechsseitige Prismen oder Körner (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 217°. Spec. Gew. = 1,351 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075). Frisch gefälltes Cryptopin löst sich etwas in Aether, scheidet sich aber aus der Lösung, nach einiger Zeit, in kleinen Rhomboëdern ab. Das getrocknete Cryptopin ist unlöslich in Aether. Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Benzol oder Ligroïn, leichter in $CHCl_3$. Inaktiv, sowohl in salzsaurer Lösung, als in $CHCl_3$ gelöst (HESSE, *A.* 176, …). Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe, die bei 150° schmutziggrün wird. Die alkoholische Cryptopinlösung reagirt stark alkalisch. Die Salze krystallisiren, scheiden sich aber anfangs gallertartig ab.

Cr = $C_{21}H_{23}NO_5$. — Cr.HCl + $6H_2O$. Zarte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, äufserst wenig in Salzsäure oder NaCl. Wird die salzsaure Lösung des Salzes bei niederer Temperatur mit NaCl versetzt, so scheidet sich ein Salz mit $5H_2O$ aus. — Cr.HCl.… + H_2O. Warzen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(Cr.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Wird beim Fällen in der Kälte in fast weifsen Nädelchen erhalten. Aus warmen, nicht zu concentrirten Lösungen scheidet sich das Salz in blassgelben, äufserst zarten Prismen ab, die nur $1H_2O$ enthalten. — … Gallertartiger, aus zarten, gelben Prismen bestehender Niederschlag. — Dioxalat $C_{21}H_{23}NO_5$.… $C_2H_2O_4$. Krystallpulverr. Löslich bei 12° in 330 Thln. Wasser; fast unlöslich in Alkohol. — Ditartrat $C_{21}H_{23}NO_5 + C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Kleine Prismen. Löslich bei 10° in 167 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{23}NO_5.C_6H_3(NO_2)_3O$ + H_2O. Gelbe Prismen (als Alkohol). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

Nitrocryptopin $C_{21}H_{22}N_2O_7 = C_{21}H_{22}(NO_2)NO_5$. *Darstellung.* Man erwärmt 8 Stunden lang 1 Thl. Cryptopin mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) auf 50—60°, zerlegt das ausgeschiedene Salz durch NH_3 und reinigt das freie Nitrocryptopin durch Lösen in Essigsäure und Fällen mit NH_3 (HESSE). — Dunkelgelbes Pulver, aus kleinen Prismen bestehend. Schmelzp.: 185°. In kochendem Alkohol und Aether leichter löslich als Cryptopin; leicht löslich in $CHCl_3$. Unlöslich in kaltem Wasser und Kalilauge, etwas löslich in NH_3. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Reagirt alkalisch. — $C_{21}H_{22}N_2O_7$.HCl + $3H_2O$. Scheidet sich gelatinös aus und trocknet zu einer gelben, hornartigen Masse aus. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{21}H_{22}N_2O_7.HCl)_2.PtCl_4 + 10H_2O$. Fällt aus heifsen Lösungen als dunkelgelbes Krystallpulver aus. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{22}N_2O_7$. HNO_3. Zarte Prismen; ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser; unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser. — Oxalat $(C_{21}H_{22}N_2O_7)_2.C_2H_2O_4 + 12H_2O$. Kleine, dunkelgelbe Prismen (aus kochendem Alkohol). Löslich bei 16° in 148 Thln. Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. — Dioxalat $C_{21}H_{22}N_2O_7.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kleine, dünne, blassgelbe Prismen.

14. **Narkotin** (Opianin) $C_{22}H_{23}NO_7$. *Darstellung.* Findet sich frei im Opium und kann daraus durch Auskochen mit Aether gewonnen werden (ROBIQUET, *A.* 5, 84). In den wässrigen Opiumauszug geht das Narkotin meist nur zum kleinsten Theile über; je nach der Natur der anderen Opiumbestandtheile kann aber auch alles Narkotin in dem wässrigen Auszuge enthalten sein. Durch Behandeln des Opiums mit verdünnter Salzsäure wird alles Narkotin in Lösung gebracht und kann dann durch Soda, Kalk u. s. w. gefällt werden. Hat man es mit Papaverin (s. d.) gemengt erhalten, so entfernt man das meiste Papaverin durch Oxalsäure. Das Filtrat von Papaverindioxalat wird mit NH_3 gefällt, noch einmal durch Lösen in … Wasser, unter Zusatz von (1/3 seines Gewichtes) Oxalsäure, von einem Rest an Papaverin befreit, dann mit NH_3 gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A. Spl.* 8, 2…). Lange Nadeln oder rhombische Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 511). Schmelzp.: 176° (… Spec. Gew. = 1,374—1,395 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075). Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (von 85%) lösen bei Siedehitze 5 Thle. und 1 Thl. in der Kälte; 100 Thle. … (spec. Gew. — 0,735) lösen in der Kälte 0,77 Thle. und bei Siedehitze 2,1 Thl. (D… *Berz. Jahresb.* 12, 214). 1 Thl. Narkotin löst sich bei 16° in 166 Thln. Aether (… 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 0,325 Thl. und 100 Thle. kaltes Benzol 4,614 Thle. (… (Trennung des Narkotins von dem in Benzol unlöslichen Morphin). Ist in neutraler Lösung linksdrehend, in saurer rechtsdrehend. Für die Lösung in Chloroform ist … —207,35°; für die Lösung in salzsäurehaltigem Wasser (mit 2 Mol. HCl) und bei … ist $\alpha_j = +47,0°$; in 80procentigem Alkohol und bei Gegenwart von 2 Mol. … $\alpha_j = +104,54°$ (HESSE, A. 176, 192). Unlöslich in kalter Kalilauge oder Kal… äufserst wenig löslich in Ammoniak. Giebt beim Kochen mit conc. Kalilauge

leicht lösliche, unbeständige Kaliverbindung (WÖHLER, *A.* 50, 25). Löst sich ıder Kalkmilch und noch leichter in kochendem Barytwasser, ohne beim Eruszufallen. Auch durch Aether wird dieser Lösung kein Narkotin entzogen; ı aber Salmiak hinzu, so wird Narkotin gefällt (HESSE). Löst sich in Vitriolöl lichgelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung orangeroth, dann carmoisinbeim Kochen der Schwefelsäure schmutzig rothviolett (HUSEMANN, *A.* 128, 309; Löst sich in Vitriolöl, das mit einer Spur Salpetersäure versetzt ist, mit dunkelırbe (COUERBE, *A.* 17, 174). Das Narkotin enthält 3 Methylgruppen, welche hitzen von Narkotin mit Salzsäure als Methylchlorid austreten. Man erf diese Weise, nach einander Dimethylnornarkotin, Methylnornarkotin und Nornarkotin. Mit Jodwasserstoffsäure treten sofort alle 3 Methylgruppen als ıs (MATTHIESSEN, *A. Spl.* 7, 60). Kocht man Narkotinsuperjodid $C_{22}H_{23}NO_7$. it Alkohol, so tritt Spaltung in Opiansäure und Methyltarkoninsuperjodid ein. 'stündigem Erhitzen mit Wasser auf 140° zerfällt Narkotin, zum Theil, in und Hydrocotarnin. $C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{15}NO_3$ (BECKETT, *Soc.* 28, 583). Beim Erhitzen mit Wasser auf 240—260° wird Trimethylamin (REYNOSO, *J.* 1852, 321). Auch beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen otin nur Mekonin und Hydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT). Bei längerem Kochen t entweicht Methylamin und man erhält Mekonin (B., W.). Beim Erhitzen mit 220° erhält man Trimethylamin (WERTHEIM, *A.* 73, 208). Beim Schmelzen mit d Methylnormekonin $C_9H_8O_4$ gebildet. Bei der Oxydation mit Braunstein lünnter Schwefelsäure werden Cotarnin und Opiansäure gebildet (WÖHLER, ı und daneben etwas Hydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT). Aehnlich wirken ›xydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Platinchlorid). Beim Behandeln mit ər Chamäleonlösung wird aller Stickstoff als NH_3 erhalten (WANKLYN, GAM-868, 296). Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (BECKETT, WRIGHT, 170). Viel weniger giftig als Morphin. Die Salze krystalliren meist schlecht nicht.

$= C_{22}H_{23}NO_7$. — Nr.HCl (ROBIQUET, *A.* 5, 85; REGNAULT, *A.* 26, 28). Liefert beim llirен aus heifsem Wasser basische Salze: Nr_5.HCl und Nr_7.HCl (seideglänzende Fäden) ', WRIGHT, *Soc.* 29, 164). — $(Nr.HCl)_2.Hg.Cl_2$. Kleine Krystalle; unlöslich in Wasser ıERGER, *A.* 82, 311). — $(Nr.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Blassgelber, amorpher Niederschlag *A. Spl.* 8, 288; vrgl. Blyth, *A.* 50, 32). — $Nr.HJ.J_2$. Hellbraungelber Niederschlag; leicht in Alkohol löslich und daraus in schwarzen, rhombischen Tafeln krystallisirend EN, *J. pr.* [2] 2, 442). — $Nr_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag (HESSE). — Das Dioxalat ırtrat sind in Wasser sehr leicht löslich (HESSE).

hylnarkotin. Das Jodid $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von mit absolutem Alkohol und überschüssigem Aethyljodid auf 100° (BECKETT, 167). Durch Silberoxyd wird daraus das freie Aethylnarkotin erhalten, das :alisch reagirt, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Alkohol kotin zerfällt. — $(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. — $C_{22}H_{23}NO_7$. Amorph, löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Wird durch Kalilauge, der Kälte, theilweise zersetzt.

ıethylnornarkotin $C_{21}H_{21}NO_7$. *Bildung.* Bei zweistündigem Erhitzen von mit überschüssiger Salzsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 62 u. 67); wärmen von Narkotin mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) auf RMSTRONG, *A.* 159, 388; vrgl. GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 360). — Amorph; ›slich in Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol; wenig löslich unlöslich in Soda, löslich in Kalilauge. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung Salzsäure durch Wasser theerartig gefällt.

hylnornarkotin $C_{20}H_{19}NO_7$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Nart überschüssiger, concentrirter Salzsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT). — Amorph. öslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in Ammoniak, Kaliıd Soda. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in conc. Salzsäure durch körnig gefällt.

'narkotin $C_{19}H_{17}NO_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Narkotin mit rauchenwasserstoffsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT). — Amorph; farblos. Bräunt sich der Luft. Fast unlöslich in Alkohol und Aether; löslich in Ammoniak, Kali a. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in conc. Salzsäure durch Wasser efällt.

arnin $C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Opiansäure, bei der Oxyon Narkotin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 19), inchlorid (BLYTH, *A.* 50, 36) oder mit verdünnter Salpetersäure (ANDERSON, *A.* $C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{12}H_{13}NO_3 + C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure). Bei der Oxydation

von Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$ mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure u. s. w. (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 580). — *Darstellung.* Man trägt in eine kochende Lösung von 2 Thln. Narkotin in 30 Thln. Wasser und 3 Thln. H_2SO_4, 3 Thle. Braunstein (von 60%) ein. Man lässt erkalten, filtrirt nach einigen Stunden die Opiansäure ab, neutralisirt im Filtrat die meiste Säure durch Kalk, setzt dann Soda bis zur alkalischen Reaktion hinzu und fällt durch sehr conc. Natronlauge das Cotarnin. Die kleine Menge Cotarnin, die noch gelöst bleibt, verarbeitet man am besten auf Hydrocotarnin. Das ausgefällte Cotarnin wird aus Benzol (Siedep.: 80°) umkrystallisirt (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 575). — Farblose Nadeln. Verliert das Krystallwasser nur unter Zersetzung (B., W.). Erweicht bei längerem Erhitzen auf 100° und färbt sich. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Frisch gefälltes Cotarnin löst sich in Ammoniak und Soda, aber nur sehr wenig in Kalilauge (MATTHIESSEN, *A. Spl.* 7, 62). Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Apophyllensäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Methylchlorid und Cotarnaminsäure. Wird von Zink und Salzsäure zu Hydrocotarnin reducirt. Bromwasserstoffsaures Cotarnin nimmt direkt 2 At. Brom auf und bildet bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid. Essigsäureanhydrid wirkt nicht auf Cotarnin ein (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 170). — Nicht giftig (PIERCE, *Soc.* 28, 585). — $C_{12}H_{13}NO_3.HCl + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Krystalle (BLYTH). — $C_{12}H_{13}NO_3.HCl.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (WÖHLER). — $(C_{12}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag; wird beim Trocknen roth. — $C_{12}H_{13}NO_3.HJ.J_2$. Lange, braune Nadeln oder rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in heißem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 455).

Aethylcotarnin. Das Jodür $C_{12}H_{13}NO_3.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Cotarnin mit überschüssigem Aethyljodid und etwas absolutem Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 169). Durch Ag_2O wird daraus die freie Base erhalten, welche nicht krystallisirt. — $(C_{12}H_{13}NO_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Amorph.

Bromcotarnin $C_{12}H_{12}BrNO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Hydrocotarninsalzes mit Bromwasser (WRIGHT, *Soc.* 32, 531). — Krystallisirt aus Aether in denselben Formen wie Cotarnin. Schmilzt unter Wasserverlust und Zersetzung bei 100°. Mäßig löslich in kaltem Aether oder Benzol, leicht in heißem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Die Salze krystallisiren gut und sind meist leicht löslich. Geht beim Behandeln mit Zn und HCl in Bromhydrocotarnin über. Nimmt direkt Brom auf und geht in bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid über. Beim Erhitzen von trocknem bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin auf 190—210° entstehen bromwasserstoffsaures Tarkonin (löslich in Alkohol) und ein blauer, in Alkohol unlöslicher Körper, das bromwasserstoffsaure Salz einer Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$. — $(C_{12}H_{12}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. — $C_{12}H_{12}BrNO_3.HBr + H_2O$. Krystalle.

Bromcotarnindibromid $C_{12}H_{12}Br_3NO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3$ oder Hydrocotarnin mit überschüssigem Bromwasser (WRIGHT). — $C_{12}H_{12}Br_3NO_3$.HBr. *Darstellung.* Eine verdünnte Lösung von salzsaurem Cotarnin wird, unter Abkühlen, in überschüssiges, stark verdünntes Bromwasser eingetröpfelt (GERICHTEN, *B.* 14, 311). Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt und zersetzt sich bei 190—200° unter Bildung von Methylbromid und bromwasserstoffsaurem Bromtarkonin $C_{11}H_8BrNO_3$.HBr. Bei längerem Erhitzen auf 100° zerfällt es in HBr und bromwasserstoffsaures Bromcotarnin $C_{12}H_{11}BrNO_3$.HBr. Auch beim Kochen mit Wasser und beim Behandeln mit Kali oder Silberoxyd entsteht Bromcotarnin.

Cotarnaminsäure $C_{11}H_{11}NO_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cotarnin mit conc. Salzsäure auf 140° (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 2, 379; GERICHTEN, *B.* 14, 311). Sehr unbeständig. Oxydirt sich an der Luft äußerst rasch. Löslich in Kalilauge. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Apophyllensäure. — $C_{11}H_{11}NO_5 + H_2O$. Kleine, seideartige Nadeln. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft grün und nimmt dieselbe rothe Fluorescenz an wie Chlorophylllösungen.

Tarkonin $C_{11}H_9NO_3$. *Bildung.* Das HBr-Salz entsteht beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin auf 190—210° (WRIGHT, *Soc.* 32, 535). $C_{12}H_{12}BrNO_3 = C_{11}H_9NO_3.HBr + CH_3Br$. — Wird aus der Lösung der Salze durch Kali, aber nicht durch Soda, gefällt. — $(C_{11}H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Bromtarkonin $C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O = C_6H_3BrO.\overset{\text{CO——O}}{C_5H_2.N.CH_2} + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen des HBr-Salzes von Bromcotarnindibromid auf 180° (WRIGHT). $C_{12}H_{12}Br_3NO_3$. HBr = $C_{11}H_8BrNO_3$.HBr + CH_3Br + HBr. — *Darstellung.* Man erhitzt gut getrocknetes bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid in Portionen von 50 g so lange auf 180°, bis die Masse geschmolzen ist. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, die aus den

..bscheidenden Krystalle mit Thierkohle entfärbt, mit Soda zerlegt und das freie Brom-..in in verd. Salzsäure gelöst (GERICHTEN, *B.* 14, 311; *A.* 210, 84). — Lange, orange-seideglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird carmoisin-... Schmilzt unter Zersetzung bei 235—238°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht ..chendem; unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit Barythydrat nicht ver-... Liefert beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 100° das Salz einer Säure ... 212, 197). Verbindet sich, nach Art der tertiären Basen, mit Alkyljodiden. ..lt beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° in Cupronin und Tarnin. Beim Er-.. mit conc. Salzsäure auf 120° entstehen Nartinsäure, CO, CO_2 und Tarnin. Beim Kochen ..O_3 und verd. Schwefelsäure werden Apophyllensäure und Bromoform gebildet. Versetzt ..salzsaures Bromtarkonin mit Bromwasser und erwärmt, so entsteht Cuprin. Durch Brom erhält man Bromapophyllensäure und endlich Dibromapophyllin. Bromtarkonin .. beim Glühen mit Natronkalk Pyridin. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. ..$_{11}H_8BrNO_3.HCl + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_8BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. ..e, seideglänzende, orangerothe Nadeln (aus heißer, conc. Salzsäure). — $C_{11}H_8BrNO_3.HBr$ ..H_2O. Strohgelbe Tafeln, nicht sehr löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (W.).

Methylderivat. Das Jodid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3J$ entsteht beim Erhitzen von wasser-..m Bromtarkonin mit Methyljodid auf 100° (GERICHTEN, *A.* 212, 171). Es krystalli-.. aus Wasser in langen, glänzenden, gewöhnlich garbenförmig vereinigten, gelben ..eln. Es ist unlöslich in Aether; löst sich gut in kaltem Wasser oder Alkohol. Wird 170° brann und schmilzt bei 203—204°, unter Entwickelung von Methyljodid, Form-..hyd, Trioxymethylen und Rückbildung von Bromtarkonin. Zerfällt beim Kochen mit ..t in Formaldehyd und Methylbromtarkoninsäure $C_{11}H_{10}BrNO_3$. — Die freie Base, ..dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, krystallisirt in kleinen, orangerothen Nadeln. ..reagirt stark alkalisch und zieht CO_2 an. Beim Kochen mit Natron oder Baryt, .. schon bei längerem Kochen mit Wasser, zerfällt sie in Formaldehyd und Methyl-..ntarkoninsäure. — $(C_{11}H_8BrNO_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethylderivat. Das Jodid $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5J$ entsteht aus wasserfreiem Brom-..onin und Aethyljodid (G.). Es krystallisirt aus Wasser in sehr langen, glänzenden, ..gelben Nadeln. Schmilzt bei 205—206° unter Zersetzung. Zerfällt beim Kochen ..Baryt in Formaldehyd und Aethylbromtarkoninsäure. — $(C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. ..erschlag, aus feinen Nadeln bestehend.

Methylbromtarkoninsäure $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von ..ntarkoninmethyljodid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3J$ oder besser der freien Base $C_{11}H_8BrNO_3$. ..(OH) mit Barythydrat (GERICHTEN, *A.* 212, 177). $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3(OH) = C_{11}H_{10}BrNO_3$ ..H_2O (Formaldehyd). Hierbei fällt das Baryumsalz aus, das man durch H_2SO_4 zer-.. Die schwefelsaure Lösung wird durch Natriumdicarbonat neutralisirt. — Kurze, ..e, glänzende Prismen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei; färbt sich bei 215° ..kel und schmilzt bei 233°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, ..lich gut in heißem Alkohol, schwerer in kaltem, unlöslich in Aether. Reagirt neutral; ..bindet sich mit Säuren und Basen. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung ..n fein vertheilten, rothbraunen Niederschlag, der durch überschüssiges Eisenchlorid .. bei sehr gelindem Erwärmen intensiv violett wird. Bei stärkerem Erhitzen geht die ..ette Farbe in Braun über. Bromwasser erzeugt in der salzsauren Lösung von Methyl-..ntarkoninsäure eine schwache, orangerothe Trübung; bei anhaltendem Kochen färbt die Lösung allmählich intensiv grün. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure ..Rohr in CH_3Cl, HBr und Tarkonsäure $C_{10}H_7NO_3$. Reducirt Silberlösung beim ..hen. — Das Natriumsalz bildet lichtgelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen, unter Ent-..kelung von Pyridin, zersetzen. — $Ba(C_{11}H_9BrNO_3)_2$. Tiefgelber Niederschlag. — Das salzsaure ..z bildet Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen. — $(C_{11}H_{10}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, .. feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Aethylbromtarkoninsäure $C_{12}H_{12}BrNO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von ..mtarkoninäthyljodid $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5J$ mit Barythydrat oder der freien Base ..$H_8BrNO_3.C_2H_5(OH)$ mit Wasser (G.). — Feine, gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt .. 223—225° zu einer schwarzen Flüssigkeit, unter Entwickelung von CO_2. Unlöslich in ..her, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, leicht in ..ohol, Essigsäure und Mineralsäuren. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Eisen-..rid erzeugt darin einen rothbraunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisen-..rid löst. Hierbei färbt sich die Lösung violett; beim Erwärmen wird die Lösung ..un. Aethylbromtarkoninsäure zerfällt beim Erhitzen mit HCl in Aethylchlorid, HBr .. Tarkonsäure. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — Das Baryumsalz ist ein ..er Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist und sich in heißem schwer .. — *$Cu(C_{12}H_{11}BrNO_3)_2$.* *Gelbgrüner, flockiger Niederschlag.* — $(C_{12}H_{12}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Niederschlag aus feinen, gelben Nadeln bestehend. Ziemlich leicht löslich in [illegible] Wasser.

Tarkonsäure $C_{10}H_7NO_3$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim [illegible] von Methyl- oder Aethylbromtarkoninsäure mit conc. HCl auf 150—160° (GERICHTEN, *A.* 212, 184). $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2HCl = C_{10}H_7NO_3.HCl + HBr + CH_3Cl$. — Das Hydrochlorid $C_{10}H_7NO_3.HCl$ bildet lange, glänzende Prismen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, gar nicht in kaltem Alkohol, sehr schwer in heißem; leicht löslich in Natron und Soda. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen unter Bildung von salzsaurer Nartinsäure (?). Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine tiefrothbraune Färbung; mit überschüssigem Kupferacetat entsteht nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag. Durch Natriumdicarbonat wird die freie Tarkonsäure in feinen, gelben Nadeln gefällt, die sich rasch an der Luft bräunen. Uebergießt man die frisch gefällte Tarkonsäure mit einigen Tropfen conc. Natronlauge, so löst sich die Säure mit brauner Farbe, die Lösung wird an der Luft intensiv grünblau und scheidet allmählich grünblaue Flocken aus (charakteristisch). Tarkonsäure reducirt Silberlösung schon in der Kälte.

Nartinsäure $C_{20}H_{16}N_2O_6$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei [illegible] Erhitzen von Bromtarkonin mit wenig conc. Salzsäure auf 120—130°, neben CO und [illegible] (GERICHTEN, *A.* 212, 170). $2C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O = C_{20}H_{16}N_2O_6 + 2HBr + CO + [illegible]$ (Formaldehyd). Beim Erhitzen von Tarnin mit Salzsäure (G.). — Die freie Base, aus dem salzsauren Salze durch $NaHCO_3$ gefällt, bildet einen feinen, orangerothen Niederschlag, der sich beim Stehen an der Luft rasch braun färbt. Zersetzt sich unter [illegible], ohne zu schmelzen. Oxydirt sich leicht; die rothbraune alkalische Lösung färbt sich an der Luft intensiv grünblau und scheidet allmählich grünblaue Flocken aus, die sich leicht in Wasser lösen. Nartinsäure reducirt sofort Silberlösung. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung. Basisches Nartinsäuresulfat löst sich in überschüssigem Baryt- wasser; beim Kochen färbt sich die Lösung allmählich tiefbraun (Bromtarkonin liefert bei gleicher Behandlung eine grüne Lösung). Liefert beim Glühen mit Natronkalk Pyridin. Verbindet sich mit Basen. — $C_{20}H_{16}N_2O_6.2HCl$. Hellgelbe Nadeln, [illegible] leicht löslich in Wasser. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich beim Erwärmen das Salz $C_{20}H_{16}N_2O_6.HCl$ in hellgelben Nadeln aus; es löst sich schwer in kaltem Wasser. Die Hydrochloride färben sich, bei raschem Erhitzen, bei 220° grün, dann allmählich schwarz und schmelzen oberhalb 275° zu einer blauschwarzen Masse. — Das Sulfat bildet gelbe Nadeln; beim Kochen mit Wasser liefert es ein basisches Salz. — Das Barytumsalz bildet einen flockigen Niederschlag.

Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem und bromwasserstoffsaurem Tarkonin (und daher auch von bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin) oder Bromtarkonin auf 200° (WRIGHT, *Soc.* 32, 535). — Indigblaue, kupferglänzende Masse. $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_4.3HBr$. Gleicht der freien Base. Unlöslich in Alkohol, spurenweise löslich in heißem Wasser mit violetter Farbe, wenig löslich in kochendem Eisessig mit tiefblauer Farbe. — $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_2.H_2SO_4$. Blau, kupferglänzend; löslich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe.

Cupronin $C_{20}H_{18}N_2O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Tarnin, durch 3—4stündiges Erhitzen von Bromtarkonin mit Wasser auf 130° (GERICHTEN, *A.* 212, 190). Beim Uebergießen des Produktes mit Wasser löst sich bromwasserstoffsaures Tarnin, und es bleibt bromwasserstoffsaures Cupronin. — Das freie Cupronin, aus dem Hydrobromid durch $NaHCO_3$ abgeschieden, ist ein schwarzes Pulver. Unlöslich in heißem Wasser, heißem Alkohol, Aether oder Benzol; leicht löslich in heißem Aetznatron und Soda mit tiefbrauner Farbe. Löslich in Vitriolöl und conc. Salzsäure mit fuchsinrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser blauviolett wird. Löslich in verdünnten Mineralsäuren mit violetter Farbe. Bleibt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 160° unverändert. — Das Hydrochlorid bildet kupferglänzende Nadeln. — $C_{20}H_{18}N_2O_6.HBr$. Kupferglänzende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem mit tiefblauer Farbe.

Tarnin $C_{11}H_9NO_4 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Cupronin. Lange, orangerothe, sehr feine Nadeln. Verliert im Vacuum, über Schwefelsäure, Wasser und wird scharlachroth. Schmilzt nicht bei 290°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet mit Säuren schön krystallisirende Salze, die aber schon durch Wasser theilweise zersetzt werden. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 160° in CO und Nartinsäure. — Das salzsaure Salz bildet gelbe, feine Nadeln, die in kaltem Wasser leicht löslich sind. — $(C_{11}H_9NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol und in conc. Salzsäure; krystallisirt aus Letzterer in langen Nadeln. — Das Hydrobromid bildet gelbe Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen.

Cuprin $C_{11}H_7NO_3$ oder $C_{22}H_{14}N_2O_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromtarkonin

(GERICHTEN, *A.* 210, 89). $C_{11}H_8BrNO_3 = C_{11}H_7NO_3 + HBr$. — *Darstellung.* Man versetzt ...lt gesättigte, wässrige Lösung von (10 g) salzsaurem Bromtarkonin, in der Kälte, mit Bromwasser ... Brom enthaltend), bis die Lösung erst nach geraumer Zeit sich braun zu färben beginnt. ...erhitzt man rasch zum Kochen und fällt die dunkelblaue Lösung mit Soda. — Kupfer...nde Masse aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Zersetzt sich oberhalb 280° ... Entwickelung von Pyridin (?). Löst sich mit grüner Farbe in Wasser und Alkohol; ...ich in Aether. Leicht löslich in verdünnten Säuren mit tiefblauer Farbe; die ...g in concentrirten Säuren ist braunroth (Bildung von sauren Salzen ?). Die Lösung ...triolöl färbt sich beim Erwärmen etwas dunkler, ohne dass hierbei Zersetzung ein... Tarnin, Cupronin und Nartin werden beim Erhitzen mit Vitriolöl leicht verändert ...iefern intensiv rothe Lösungen). Durch Bromwasser geht die blaue Färbung der ...nlösungen in gelb über, indem Bromapophyllensäure und dann Dibromapophyllin ...hen. Sehr schwache Base. — Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserhaltigen ...n, die einen braungelben Metallglanz zeigen. Es ist in Wasser leicht löslich mit blauer .... — Das Platindoppelsalz ist ein tiefblauer, flockiger Niederschlag.

Dibromapophyllin $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 + 4H_2O$. *Bildung.* Ist das Endprodukt der ...irkung von Bromwasser auf Bromtarkonin und entsteht aus der vorher gebildeten ...apophyllensäure (GERICHTEN). $2C_8H_6BrNO_4 + 4Br = C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HBr + 2CO_2$. — *...arstellung.* Man versetzt salzsaures Bromtarkonin wiederholt mit Bromwasser, bis zu... ein braungelber oder braungrüner Niederschlag entsteht, der sich beim Kochen völlig löst. ... hellgelbe Flüssigkeit wird concentrirt, indem man, durch vorsichtigen Bromzusatz, die ...ng immer hellgelb erhält. Die nach einigem Stehen der concentrirten Lösung sich aus...denden Krusten, krystallisirt man um und zerlegt sie durch Kochen mit $BaCO_3$. — Große, ...seitige Tafeln. Verliert bei 90—100° das Krystallwasser, bräunt sich bei 215—220° ... schmilzt bei 229° unter Gasentwickelung, zu einer schwarzen Flüssigkeit. Ziemlich ...t löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Aether. Die alkalischen Lösungen ...en sich beim Kochen allmählich intensiv braunroth. Reducirt, in der Wärme, Silber...d. Salzsäure wirkt auf Dibromapophyllin bei 120° nicht ein. Bei 180° entstehen ...O_2, CH_3Cl, Dibrompyridin und Methyldibrompyridyliumchlorid. Bei 200—210° wird ...urch HCl völlige Spaltung in CO_2, CH_3Cl und Dibrompyridin bewirkt. — Dibromapo...hyllin ist eine zweisäurige Base; die neutralen Salze gehen beim Kochen mit Wasser ... basische Salze über. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HCl$. Nadeln. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HCl$. Große, ...hombische Tafeln. Verliert an feuchter Luft Salzsäure. — $(C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, monokline Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, unlöslich in Alkohol. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HBr$. Perlmutterglänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beginnt bei 170° sich zu zersetzen; fängt bei 190—192° zu schmelzen an, unter starkem Schäumen und ist bei 204—205° geschmolzen. Bei der trocknen Destillation liefert das Salz CO_2, CH_3Cl, Dibrompyridin und hinterlässt Methyldibrompyridyliumbromid. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HBr$. Tetraëderartige Krystalle. — Das Sulfat bildet lange Nadeln. Es ist in Wasser etwas schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Methyltarkonin $C_{12}H_{11}NO_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 446). *Bildung.* Das Superjodid scheidet sich aus beim Kochen von Narkotinsuperjodid mit wässrigem Alkohol. $3C_{22}H_{23}NO_7.HJ.J_2 + H_2O = C_{12}H_{11}NO_3.HJ.J_2 + C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure) $+ 4HJ + 2C_{22}H_{23}NO_7.HJ$. — Das Superjodid geht durch H_2S oder SO_2 in das Jodid des Methyltarkonins über, das durch Alkalien nicht zerlegt wird. Mit Ag_2O liefert es die freie Base, welche stark alkalisch reagirt, amorph ist und fluorescirt. Die Lösung des salzsauren Salzes fluorescirt bläulichgrün. — $(C_{12}H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_{11}NO_3.HCl.AuCl_3$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, löslich in Alkohol. — $C_{12}H_{11}NO_3HJ.J_2$. Rothbraune Nadeln oder rhombische Prismen (aus Alkohol). Ziemlich löslich in heißem Alkohol. — $C_{12}H_{11}NO_3.HJ.J_6$. Graugrüne, metallglänzende, rhombische Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{12}H_{11}NO_3.HJ.BiJ_3$. Rothe Krystalle, unlöslich in kaltem Alkohol.

15. **Oxynarkotin** $C_{22}H_{23}NO_8$ (bei 100°). *Darstellung.* Begleitet das Narceïn bei der Darstellung dieses Alkaloïds. Man löst das Gemenge in einer bekannten Menge verdünnter, heißer Schwefelsäure, neutralisirt die Lösung mit der theoretischen Menge Natron und kocht den entstandenen Niederschlag mit Wasser aus, wobei Oxynarkotin zurück bleibt. Es wird aus Alkohol umkrystallisirt (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 461). — Sehr kleine Krystalle. Etwas löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Benzol, Aether, $CHCl_3$. Verkohlt zum Theil beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150°. Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$ und Cotarnin. — $C_{22}H_{23}NO_8.HCl + 2H_2O$. Krystalle. — $(C_{22}H_{23}NO_8.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°).

16. ***Narceïn*** $C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$. *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung

des salzsauren Morphins, nach GREGORY, wird mit NH_3 versetzt, so lange noch ein N schlag erfolgt, der Niederschlag sofort abfiltrirt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt Filtrat vom Bleiniederschlage durch H_2SO_4 entbleit. Man neutralisirt nun mit NH_3, zur Krystallisation und reinigt das ausgeschiedene Narceïn durch Krystallisation aus Alkohol (ANDERSON, *A.* 86, 181). — Lange, weiße Prismen (aus Wasser). Verliert Krystallwasser bei 100° (HESSE, *B.* 7, 105). Löst sich in 769 Thln. kaltem W (PETIT, *Bl.* 18, 535); bei 13° in 1285 Thln. Wasser, in 945 Thln. Alkohol (HESSE). Sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Ä Etwas löslich in Ammoniak und Kalilauge, unlöslich in concentrirter Kalilauge. sowohl in neutraler wie saurer Lösung (HESSE, *A.* 176, 198). Schmilzt bei 145° (HESSE, *A.* 129, 251), dabei in den Körper $C_{23}H_{27}NO_8$ übergehend (HESSE, B. 7, vielleicht derselbe, welcher beim Erhitzen von Narceïn mit conc. Salzsäure Liefert bei der Oxydation mit conc. Salpetersäure Oxalsäure. Mit Chromsäure entstehen CO_2, Methylamin und Hemipinsäure (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, mit Eisenchlorid wird viel Hemipinsäure gebildet, aber nur sehr wenig bei der Oxy mit $KMnO_4$ oder mit Braunstein und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Wa 140—150° verkohlt Narceïn. Beim Kochen mit Kalilauge werden NH_3, Dimeth Trimethylamin erhalten und daneben eine kleine Menge einer **Säure** $C_{21}H_{21}$ aus Alkohol in kleinen Krystallen anschießt. Sie schmilzt bei 210° unter Zers setzung und löst sich mäßig in kaltem Wasser und Alkohol. Die Salze Hg.C und $Pb.C_{21}H_{21}NO_8$ sind Niederschläge (BECKETT, WRIGHT). Beim Schmelzen liefert Narceïn Protokatechusäure. Mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Acet Mit Zink und Salzsäure entsteht eine kleine Menge einer amorphen, in W lichen Base $C_{23}H_{29}NO_6$ (?) (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 701). — Von allen alkaloïden wirkt Narceïn am meisten schlafbringend.

Reaktionen. Festes Narceïn wird durch verdünnte Jodlösung blau gefär *Fr.* 9, 390; vrgl. PELLETIER, *A.* 16, 48). — Uebergießt man Narceïn mit C und setzt dann Ammoniak hinzu, so entsteht eine blutrothe Färbung (*B.* 7, 906).

$C_{23}H_{29}NO_9.HCl$. Nadeln oder kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser u (ANDERSON). Hält $2^1/_2H_2O$; liefert beim Umkrystallisiren basische Salze (PETIT). (WRIGHT, *Soc.* 27, 109). — $(C_{23}H_{29}NO_9.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Prismen (HESSE). — $(C_{23}H$ Bronzebraune, feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Weingeist (JÖRGE [2] 2, 457). — $C_{23}H_{29}NO_9.HJ.J_2$. Braune Nadeln (J.). — $C_{23}H_{29}NO_9.H_2SO_4 + 10$ talle; zersetzt sich beim Lösen in Wasser unter Abscheidung von basischen Salzen (H_2SO_4 u. a. (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 699).

Aethylnarceïn. Das Jodür $C_{23}H_{29}NO_9.C_2H_5J + 2H_2O$ entsteht beim E Narceïn mit überschüssigem Aethyljodid und absolutem Alkohol auf 100° WRIGHT). Es bildet körnige Krystalle; beim Behandeln mit Ag_2O liefert es da Aethylnarceïn, welches aber sehr rasch in Alkohol und Narceïn zerfällt.

Base $C_{23}H_{27}NO_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Narceïn mit conc. S 100° (WRIGHT, *Soc.* 27, 111). — Amorph; schwer löslich in Wasser, äußers Soda und in freien Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelpurpurblau — $C_{23}H_{27}NO_8.HCl$. Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung durch conce säure gefällt.

Beim Schmelzen geht Narceïn in eine amorphe Base $C_{23}H_{27}NO_8$ über, saures Salz leicht löslich in Wasser und amorph ist (HESSE, *B.* 7, 105). Wa ist diese Base identisch mit dem Spaltungsprodukte des Narceïns durch Salz

17. **Gnoskopin** $C_{34}H_{36}N_2O_{11}$. *Darstellung.* Findet sich in den Mutterlaug Reindarstellung des Narkotins (SMITH, *J.* 1878, 873). — Lange Nadeln. Schmilzt setzung bei 233°. Löslich in 1500 Thln. kalten Alkohols; leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Alkalien und Fuselöl. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, satz einer Spur Salpetersäure carminroth wird. — Die Salze krystallisire reagiren sauer.

18. **Papaverosin.** *Vorkommen.* In den getrockneten Samenkapseln (DESCHAMPS, *J.* 1864, 446). — Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkoh $CHCl_3$, Benzol. Wird durch Schwefelsäure violett gefärbt. — Das salzsa gummiartig.

51. Alkaloïde der **Pereiro-Rinde.** Die Rinde stammt von Geissosperm oder Geiss. laeve und wird in Brasilien als Fiebermittel benutzt (HESSE, *A.*

1. **Geissospermin** $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$. *Darstellung.* Die Rinde wird mit gekocht, der alkoholische Auszug abdestillirt und der Rückstand mit Soda und viel Ae

arische Lösung schüttelt man mit verdünnter Essigsäure und behandelt die essigsaure Lösung [und Aether. Hierdurch fällt Geissospermin aus, während Pereirin gelöst bleibt. — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 160°. Fast unlöslich in Wasser und ; leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. Linksdrehend; für die Lösung)hol (von 97%) und bei p = 1,5 ist $[\alpha]_D = -93,37°$. Löst sich in eisenoxyd- n Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. — Die Salze krystallisiren meistens; das re Salz ist amorph. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 130°). Blassgelber, flockiger :hlag.

ereirin $C_{19}H_{24}N_2O$. Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 124° unter Rothfärbung. st wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — Das Sulfat ist . — $(C_{19}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblichgrauer, amorpher Niederschlag.

kaloïde in **Pilocarpus-Blättern.** Im Jaborandi, den Blättern von Pilocarpus- HARNACK, MEYER, *A.* 204, 67).

llocarpin $C_{11}H_{16}N_2O_2$. *Darstellung.* GERRARD; HARDY, *J.* 1875, 845; POEHL, *ion, St. Petersburg*, 1879, 28; *J.* 1880, 993. — Krystallisirt. Rechtsdrehend (PETIT, *B.* 10, Liefert bei starkem Erhitzen mit Kali Trimethylamin. Liefert beim Erhitzen für er mit Salzsäure Jaborin. Giftig; wirkt wie Nikotin. — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$. Nadeln; slich in Alkohol (POEHL). — $(C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, gelbe Täfelchen (aus Wasser). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Liefert beim Kochen ohol Krystalle des Salzes $C_{11}H_{16}N_2O_2.AuCl_3$.

thylpilocarpin. Das Jodür $C_{11}H_{19}N_2O_2.CH_3J$ entsteht beim Erhitzen von pin mit überschüssigem Methyljodid (HARNACK, MEYER). — $(C_{12}H_{19}N_2O_2.Cl)_2PtCl_4$. e.

.borin. *Vorkommen.* Findet sich, aufser in Pilocarpus-Blättern, im falschen ıdi (den Blättern von Piper reticulatum u. a.) (HARNACK, MEYER). Ist in den augen von der Darstellung des Pilocarpins enthalten. — *Bildung.* Beim Er: von Pilocarpin für sich (H., M.). — In Aether leichter, in Wasser weniger lös- Pilocarpin. Die Salze sind amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das oppelsalz ist in Alkohol leichter löslich als das Platinsalz des Pilocarpins. — Sehr Base. Giftig; wirkt ähnlich wie Atropin.

perin $C_{17}H_{19}NO_3 = C_5H_{10}.N.CO.C_4H_4.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$. *Vorkommen.* Im schwarzen (den nicht völlig reifen Früchten von Piper nigrum *L.*), weifsen Pfeffer (die n Kerne von P. nigrum), langen Pfeffer (die unreifen Fruchtkolben von P. *Rumph.*); in den Früchten von Cubeba Clusii *Miquel* (schwarzer Pfeffer von rika) (STENHOUSE, *A.* 95, 106). — *Bildung.* Durch Erwärmen der Benzol- n von Piperidin aus Piperinsäurechlorid (RÜGHEIMER, *B.* 15, 1390). — *Dar- g.* Gepulverter Pfeffer wird ¼ Stunde lang mit Kalkmilch gekocht, dann im ade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Das in ther übergegangene Piperin wird aus Alkohol umkrystallisirt (CAZENEUVE, CAILLOT, , 891). — Pfeffer von Sumatra hält im Mittel 8,10%, weifser Pfeffer von Singa- ,15%, schwarzer Pfeffer von Singapore 9,15% Piperin (C., C.). — Monokline (DAUBER, *A.* 74, 204; SCHABUS, *J.* 1854, 525). Schmelzp.: 128—129,5° EIMER). Wenig löslich in kochendem Wasser; in Alkohol leichter löslich als ıer, leicht in Benzol. Unlöslich in verdünnten Säuren; löst sich in Vitriolöl mit ther Farbe. Inaktiv. Fast geschmacklos; die alkoholische Lösung schmeckt pfefferartig. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Piperidin und säure. $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$ (BABO, KELLER, *J.* 1857, 413). — $NO_3)_2.HCl.HgCl_2$. Trikline Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem (HINTERBERGER, *A.* 77, 204). — $(C_{17}H_{19}NO_3)_4.2HCl.PtCl_4$. Dunkelorangerothe, mono- rystalle (WERTHEIM). Sehr wenig löslich in Wasser, unter Zersetzung; ziemlich leicht in Alkohol. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.HJ.J_2$. Stahlblaue, lange Nadeln (rhombische Prismen). p.: 145°. Ziemlich leicht löslich in Weingeist, leicht in CS_2 und sehr leicht in (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 328).

peridin $C_5H_{11}N = CH_2\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Piperin ıtronkalk (CAHOURS, *A. ch.* [3] 38, 76; vrgl. ANDERSON, *A.* 84, 345). Beim Be- n von Pyridin C_5H_5N mit Zinn und Salzsäure (KÖNIGS, *B.* 14, 1856). — *Dar- g.* Der alkoholische Auszug des Pfeffers wird mit festem Kali destillirt, zuletzt unter von Wasser. Das Destillat neutralisirt man mit HCl oder H_2SO_4, verdunstet zur Trockne handelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, wodurch Ammoniaksalz ungelöst bleibt. oholische Lösung des Pyridinsalzes wird verdunstet und das trockne Salz mit Kali un-

legt (WERTHEIM, *A.* 127, 75). — Flüssig; riecht nach Ammoniak und Pfeffer. Siedep.: 106°. In allen Verhältnissen in Wasser löslich. Reagirt stark alkalisch. Verhält sich wie eine Imidbase. Giebt mit salpetriger Säure Nitrosopiperidin. Wandelt sich beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 300° in Pyridin C_5H_5N um. Wird von conc. Schwefelsäure bei 300° nicht angegriffen. Salzsaures Piperidin bildet mit Brom ein krystallisirtes, beständiges Additionsprodukt. Erhitzt man Piperidin mit Brom und Wasser auf 200°, so werden Dibromoxypyridin, Bromoform u. a. Körper gebildet (HOFMANN, *B.* 12, Beim Erhitzen von trocknem, salzsaurem Piperidin mit (10 At.) Brom auf 180° e Dibrompyridin (SCHOTTEN, *B.* 15, 427).

Salze: CAHOURS. — $C_5H_{11}N.HCl$. Nadeln oder Säulen. — $(C_5H_{11}N)_2.PtCl_4$ Pulver (WILLIAMS, *J.* 1858, 357). — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, orangefarbene Nadeln leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 193° (KÖNIGS, *B.* 14, 1: $C_5H_{11}N.HJ$. Lange Nadeln. — $3C_5H_{11}N.HJ + 2BiJ_3$. Zinnoberrothe, metallglänzende l (aus Alkohol) (KRAUT, *A.* 210, 319). — $C_5H_{11}N.HNO_3$. Kleine Nadeln, leicht löslich geist. — Oxalat $(C_5H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. — Piperinsaures Salz $C_5H_{11}N.$ Blättchen. Schmelp.: 120° (BABO, KELLER, *J.* 1857, 414).

Methylpiperidin $C_6H_{13}N = C_5H_{10}.N(CH_3)$. *Bildung.* Piperidin verbin heftig mit Methyljodid (CAHOURS). Durch Kali wird aus dem Jodür das freie piperidin abgeschieden. — Flüssig. Siedep.: 107° (HOFMANN, *B.* 14, 659). — C_6 Nadeln. — $(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol) löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol (H.).

Dimethylpiperidin $C_7H_{15}N = C_5H_9N(CH_3)_2$. Das Jodür $C_5H_{10}N(CH_3)_2J$ aus Methylpiperidin und Methyljodid bei 100° (CAHOURS). Wird leichter erhal Digestion von Piperidin mit CH_3J (HOFMANN, *B.* 14, 660). Das Jodür wird lutem Alkohol umkrystallisirt. — Das Jodür krystallisirt. Es ist mäßig heißem, absolutem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit festem Kali in piperidin und HJ. Das freie Dimethylpiperidin ist flüssig und siedet bei zieht äußerst begierig CO_2 an (H.). Das salzsaure Salz zerfällt bei der Destillation in CH_3Cl und Methylpiperidin. — $C_7H_{15}N.HCl$. Krystallmasse (H.). $HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der rasch zu goldgelben Nadeln erstarrt. Sche lindem Erwärmen Gold ab. — Jodid $C_7H_{15}N.J_2$. *Darstellung.* Durch Ver Lösungen in $CHCl_3$ von 3 Thln. Dimethylpiperidin und 6,7 Thln. Jod (LADENB 1346). — Prismen (aus Wasser). Liefert beim Behandeln mit Ag_2O Dimet $C_7H_{13}N$. — Chlorojodid $C_7H_{15}N.ClJ$. Wird durch Schütteln des Jodids mit A (L.). — $C_7H_{15}N.ClJ.AuCl_3$. Gelbe, glänzende Blättchen (L.).

Dimethylpiperideïn $C_7H_{13}N$. *Bildung.* Beim Schütteln von Dimetl jodid $C_7H_{15}NJ_2$ mit Ag_2O und Destilliren der vom Jodsilber abfiltrirten Lösu BURG). — Flüssig. Siedep.: 137—140°.

Jodmethylat $C_8H_{16}NJ = C_7H_{13}N.CH_3J$. *Bildung.* Dimethylpiperidi sich explosionsartig mit Methyljodid (LADENBURG, *B.* 15, 1024). — Das J bei der Destillation über Natronkalk in HJ, Trimethylamin und Pirylen C_5H

Trimethylpiperyliumjodid $C_8H_{18}NJ = C_5H_9(CH_3).N(CH_3)_2J$. *Bil* Dimethylpiperidin und CH_3J (HOFMANN). — Prismen (aus absolutem Alkohol). 200°. Wird aus der wässrigen Lösung durch Natron gefällt. Liefert mit A Base, welche bei der Destillation wesentlich in Piperylen und Trimethylamin daneben in Holzgeist und Dimethylpiperidin. $C_5H_9N(CH_3)_3.OH = N(CH_3)_3$ $+ H_2O$. Bei der Destillation mit Eisessig liefert die freie Base Essigsäu und essigsaures Dimethylpiperidin.

Methylendimethylpiperidinjodid $C_8H_{17}NJ_2 = C_7H_{15}N.CH_2J_2$. *Bild* Erwärmen gleicher Moleküle Dimethylpiperidin und Methylenjodid auf 55° (*B.* 14, 1347). — Prismen; schmilzt unter heißem Wasser. Leicht löslich Wasser. Giebt beim Schütteln mit Ag_2O nur einen Theil des Jods ab. — $PtCl_4$. Lange, orangerothe Nadeln (aus heißem Wasser). — $C_8H_{17}JNCl.AuCl_3$. schlag, der bald zu kleinen, hellgelben Krystallen erstarrt. Löst sich in heißem Abscheidung von Gold.

Aethylpiperidin $C_7H_{15}N = C_5H_{10}.N(C_2H_5)$. Flüssig. Siedep.: 1: $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen.

Aethoxylpiperidin (Piperäthylalkin) $C_7H_{15}NO = C_5H_{10}.N.CH_2.CH$ *dung.* Das salzsaure Salz entsteht durch Zusammenbringen von Piperid saurem Glykol $CH_2Cl.CH_2.OH$ (LADENBURG, *B.* 14, 1877). — Das freie Ae din ist eine schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 199°. Mischt sich mi Das Platindoppelsalz ist zerfließlich. — $C_7H_{15}NO.HCl$. Blätter, mäßig leicht lös Wasser. Schmelzp.: 129—130°.

Piperäthylalkinjodür $C_7H_{15}NJ_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Piperäthylmit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150° (LADEN-, *B.* 15, 1146). — Glänzende Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in n. Tauscht, beim Schütteln mit AgCl, nur ein Jodatom gegen Chlor aus. — $(C_7H_{15}NJCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, verfilzte Nadeln (aus Wasser).

Benzoat (Benzoylpiperäthylalkeïn) $C_{14}H_{19}NO_2 = C_5H_{10}.N.C_2H_4O.C_7H_5O$. *Bil-g.* Das salzsaure Salz entsteht beim Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine äthe-e Lösung von Piperäthylalkin (LADENBURG, *B.* 15, 1143). — $(C_{14}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. pher Niederschlag, der aus heifsem Wasser in seideglänzenden, verfilzten Nadeln krystallisirt. $C_{14}H_{19}NO_2.HJ$. Blätterig-krystallinischer Niederschlag.

Phenylacetat $C_{15}H_{21}NO_2 = C_5H_{10}.N.CH_2.CH_2.O.CO.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Er-en von Aethoxylpiperidin mit α-Toluylsäure und verd. Salzsäure (LADENBURG). — g. Das salzsaure Salz zerfällt rasch beim Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure. giftig. — $C_{15}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Fast unlöslich in kaltem er, wenig löslich in heifsem. — $C_{15}H_{21}NO_2.HJ$. Kleine Prismen. — $C_{15}H_{21}NO_2.HJ.J_2$. ne, grauglänzende Nädelchen.

Diäthylpiperidin. Das Jodür $C_5H_{10}.N(C_2H_5)_2J$ ist amorph. Es liefert mit eroxyd zerfliefsliche Krystalle von Diäthylpiperidin, die beim Erhitzen, unter Ab-ung von Aethylpiperidin, zerfallen (C.). — $(C_9H_{20}NCl)_2.PtCl_4$. Kleine, orangefarbene talle.

Methyläthylpiperidin. *Bildung.* Das Jodür $C_8H_{18}NJ = C_5H_{10}(C_2H_5)N.CH_3J$ teht aus Aethylpiperidin und CH_3J (HOFMANN, *B.* 14, 660). — Die, aus dem Jodür h Ag_2O abgeschiedene, freie Base zerfällt bei der Destillation in Methylpiperidin, ylen und Wasser.

Methylenäthylpiperidinjodid $C_8H_{17}NJ_2 = C_7H_{15}N.CH_2J_2$. *Bildung.* Aus Aethyl-ridin und Methylenjodid bei 80—100° (LADENBURG, *B.* 14, 1343). — Gelbe Blättchen. ver löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Schmilzt unter heifsem ser. Tauscht beim Behandeln mit Ag_2O, AgCl u. s. w. ein Jodatom aus. — $(C_8H_{17}JN.Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle. — $C_8H_{17}JNCl.AuCl_3$. Niederschlag; krystallisirt heifsem Wasser in kleinen, hellgelben Krystallen.

Propylpiperidin $C_8H_{17}N = C_5H_{10}.N(C_3H_7)$. *Bildung.* Aus Piperidin und Propyl-l (LADENBURG, *B.* 14, 1348). — Flüssig. Siedep.: 149—150°.

Isopropylpiperidin $C_8H_{17}N$. Gleicht ganz dem Propylpiperidin (LADENBURG).

Propoxylpiperidin (Piperpropylalkin) $C_8H_{17}NO = C_5H_{10}.N.C_3H_6.OH$. *Bil-g.* Das salzsaure Salz entsteht aus Piperidin und Propylenchlorhydrin (LADENBURG, 4, 1880). — Flüssig. Siedep.: 194°. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure rothem Phosphor auf 180° in Propylpiperidin über (LADENBURG, *B.* 15, 1147).

Salze: LADENBURG, *B.* 14, 2407. — $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, in Wasser sehr he Prismen. — $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Krystalle.

Piperpropylalkinjodür $C_8H_{17}NJ_2$ (?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen (4 Thln.) Piperpropylalkin mit (14—15 Thln.) bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (1 Thl.) rothem Phosphor auf 140—150° (LADENBURG, *B.* 15, 1145). — Lange men. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Liefert bei der tillation mit Kali die Base $C_{13}H_{26}N_2$. — $C_8H_{17}NCl_2.AuCl_3$. Scheidet sich als ein Oel das bald zu langen Blättern erstarrt.

Base $C_{13}H_{26}N_2 = (C_5H_{10})_2N_2(C_3H_6)$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Piper-ylalkinjodür mit conc. Kalilösung (LADENBURG, *B.* 15, 1148). $2C_8H_{17}NJ_2 = C_{13}H_{26}N_2 + C_3H_6 + 2HJ + J_2$. — Flüssig. Siedep.: 300—315°. — $C_{13}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krys-nischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_{26}N_2.(HCl.AuCl_3)_2$. Amorpher lerschlag, schwer löslich in Wasser. Scheidet sich aus heifsem Wasser krystallinisch aus.

Acetylderivat (Acetylpiperpropylalkeïn) $C_{10}H_{19}NO_2 = C_8H_{16}(C_2H_3O)NO$. *dung.* Das salzsaure Salz dieses Derivates entsteht aus Propoxylpiperidin und Ace-hlorid (LADENBURG, *B.* 14, 2409; 15, 1144). — $C_{10}H_{19}NO_2.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer lerschlag. Sehr schwer löslich.

Phenylglykolylpiperpropylalkeïn $C_{16}H_{23}NO_3 = C_5H_{10}.N.C_3H_6O.C_8H_7O_2$. *Bil-g.* Durch häufiges Eindampfen der wässrigen, mit wenig HCl versetzten Lösung mandelsaurem Piperpropylalkin (LADENBURG, *B.* 15, 1143). — $C_{16}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. ger Niederschlag, der allmählich krystallinisch erstarrt.

Piperpropylglykolin $C_8H_{17}NO_2 = C_5H_{10}.N.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Das saure Salz entsteht beim Erhitzen von Piperidin mit Monochlorhydrin auf 100° TH, *B.* 15, 1150). Das salzsaure Salz wird durch Kali zerlegt und die freie Base in oroform aufgenommen. — Seideglänzende Blättchen. Siedep.: 223—227° bei 195 mm. ht löslich in *Wasser, Alkohol,* $CHCl_3$, Benzol, sehr schwer in absolutem Aether. —

$C_8H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, mäfsig schwer löslich in Wasser. — C_8H_{17}[illegible] Dicke, ziemlich grofse, schiefe Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

Isoamylpiperidin $C_{10}H_{21}N = C_5H_{10}.N(C_5H_{11})$. Flüssig. Siedep.: 186° [illegible] 188° (SCHOTTEN, *B.* 15, 421). Leichter als Wasser und darin kaum löslich. — $(C_{10}H_{21}$[illegible] $PtCl_4$. Orangerothe Säulen. — $C_{10}H_{21}N.HJ$. Blätter.

Methylisoamylpiperidin $C_{11}H_{23}N = C_5H_9.N(C_5H_{11}).CH_3$. *Bildung.* Das Jo[illegible] $C_5H_{10}N(C_5H_{11}).CH_3J$ entsteht leicht durch Zusammenbringen von Isoamylpiperidin [illegible] Methyljodid (SCHOTTEN, *B.* 15, 422). — Die freie Base $C_{11}H_{24}N.OH$ aus dem Jod[illegible] Ag_2O abgeschieden, zerfällt bei der Destillation in Wasser und Methylisoamylpiperidin[illegible] ist flüssig, leichter als Wasser und darin wenig löslich. Siedep.: 190—193°. Zerfä[illegible] Erhitzen im Salzsäurestrome zum Theil in Methylpiperidin und etwas Piperidin [illegible] mit Methyljodid ein krystallinisches Additionsprodukt. — $C_{11}H_{23}N.HCl$. Sehr hygr[illegible] leicht schmelzbar. — $(C_{11}H_{23}N.HCl)_2.PtCl_4$. Wird bei 100° weich und schmilzt b[illegible] — $C_{11}H_{23}N.HJ$. Derbe Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 195°. [illegible] in Aether.

Allylpiperidin (LADENBURG, *B.* 14, 233).

Benzylpiperidin. Benzylchlorid wirkt heftig auf Piperidin ein. Versetzt [illegible] Reaktionsprodukt mit Wasser, so scheidet sich öliges Benzylpiperidin ab (Sc[illegible] *B.* 15, 423). — Siedep.: 245°. Leichter als Wasser und darin fast unlöslich. — $(C_7H_7).HCl]_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Methylbenzylpiperidin $C_{13}H_{19}N = C_5H_9N(C_7H_7).CH_3$. Benzylpiperidin [illegible] sich lebhaft mit Methyljodid zu $C_5H_{10}N(C_7H_7).CH_3J$ (SCHOTTEN). Die aus dies[illegible] durch Ag_2O abgeschiedene Base zerfällt bei der Destillation in Wasser und Meth[illegible] piperidin. — Siedep.: 245°. — $[C_5H_{10}N(C_7H_7).CH_3.Cl]_2.PtCl_4$. Krystalle. — C_5H[illegible] CH_3J. Derbe Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 145°. Entwickelt in hö[illegible] peratur Benzyljodid.

Jodmethylat $C_{14}H_{22}NJ = C_5H_{10}.N(C_7H_7)(CH_3).CH_3J$. *Bildung.* Aus [illegible] benzylpiperidin und Methyljodid (SCH.). — Krystalle. Entwickelt beim Erhitze[illegible] jodid. Die aus dem Jodmethylat durch Ag_2O in Freiheit gesetzte Base liefert [illegible] Destillation Dimethylbenzylamin, Methylbenzylpiperidin, Piperylen C_5H_8 u[illegible] Benzylalkohol.

Aethylendipiperidyldiamin. *Bildung.* Das Bromid $C_{12}H_{26}N_2Br$[illegible] $(C_5H_{10}N)_2.2HBr$ entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen von Piperidin mit [illegible] bromid (BRÜHL, *B.* 4, 739). — Die freie Base, aus dem Bromid durch [illegible] schieden, ist flüssig. Erstarrt in Kältegemisch strahlig-krystallinisch un[illegible] dann bei 4°. Siedep.: 263. — $C_{12}H_{24}N_2.2HCl$. Salpeterähnliche Krystalle. — C_{12}[illegible] $PtCl_4$. Krystalle. — $C_{12}H_{24}N_2.2HBr$. Kleine Schuppen (aus Alkohol). Sehr l[illegible] in Wasser.

Diäthylendipiperidyliumbromid $C_{14}H_{28}N_2Br_2 = (C_5H_{10}N)_2(C_2H_4)_2.Br_2$. Aus der Monäthylenbase und Aethylenbromid (BRÜHL). — Die freie Base [illegible] Bromid mit Ag_2O bereitet, liefert bei der Destillation Monoäthylendipiperidy[illegible] $C_{14}H_{26}N_2Cl_2.PtCl_4$. Orangegelbes Pulver. — $C_{14}H_{28}N_2Br_2$. Seideglänzende Blätter, [illegible] in Wasser.

Oxallyldipiperidin (Dipiperallylalkin) $C_{13}H_{26}N_2O = CH(OH)(CH$[illegible] *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Dichlorhydrin $CH(OH)(CH_2Cl)_2$ [illegible] ridin (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Siedet nicht unzersetzt bei 280—290°. — [illegible] $2HCl.PtCl_4$. Schöne Krystalle.

Verbindung aus **Epichlorhydrin** und **Piperidin**: LADENBURG, *B.* 14, [illegible]

Acetylpiperidin $C_7H_{13}NO = C_5H_{10}.N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Aus P[illegible] Acetylchlorid (SCHOTTEN, *B.* 15, 426). — Flüssig. Siedep.: 224°. Mit Wasse[illegible] Verhältniss mischbar.

Essigpiperidiniumhydrat $C_7H_{15}NO_3 = C_5H_{10}.NH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bi*[illegible] Chlorid entsteht bei mehrtägigem Stehen von 2 Mol. Piperidin mit 1 Mol [illegible] säure (KRAUT, *A.* 157, 66). — Die freie Base, aus dem Chlorid mit Ag_2O a[illegible] krystallisirt (aus Alkohol) in glasglänzenden, rhombischen (hemiëdrischen) Säu[illegible] neutral. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, weniger leicht [illegible] Verbindet sich mit Basen und Säuren. — $Cu(C_7H_{12}NO_2)_2 + 4H_2O$. Glänzende, [illegible] — $C_7H_{14}NO_2.Cl$. Strahlige Krystallmasse. — $C_7H_{13}NO_2.BaCl_2$. Leicht löslich in W[illegible] durch Alkohol fällbar. — $(C_7H_{13}NO_2)_4.(HCl.AuCl_3)_3$. Drusen. — $C_7H_{13}NO_2.HJ$.Bi[illegible] rothe Krystalle, leicht löslich in warmem Alkohol. Wird durch Wasser sofort zers[illegible] *A.* 210, 320).

Piperidylalanin $C_8H_{15}NO_2 = C_5H_{10}.N.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Der [illegible] entsteht aus Piperidin und α-Chlorpropionsäureester (BRÜHL, *B.* 9, 41). — Das f[illegible]

krystallisirt in Säulen. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{16}NO_2$. Cl_2. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxalylpiperidin $C_{12}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(N.C_5H_{10})_2$. *Darstellung.* Durch Destillation ...peridin mit Oxalsäureester (SCHOTTEN, *B.* 15, 427). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Unlöslich in concentrirter ...laugе.

Piperylurethan $C_8H_{15}NO_2 = C_5H_{10}.N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Piperidin und ...ameisensäureester (SCHOTTEN, *B.* 15, 425). — Flüssig. Siedep.: 211°. Schwerer als ...er und darin fast unlöslich. Wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder ...auge nicht verseift. Verharzt beim Behandeln mit P_2O_5.

Piperidinharnstoff $C_6H_{12}N_2O = NH_2.CO.N(C_5H_{10})$. *Darstellung.* Aus Kalium...t und Piperidinsulfat (CAHOURS, *A. ch.* [3] 38, 84). — Lange Nadeln (aus Alkohol).

Methylpiperidinharnstoff $C_7H_{14}N_2O = NH(CH_3).CO.N(C_5H_{10})$. *Bildung.* Aus ...ridin und Methylisocyanat (CAHOURS). — Lange Nadeln.

Aethylpiperidinharnstoff $C_8H_{16}N_2O = NH(C_2H_5).CO.N(C_5H_{10})$. *Bildung.* Aus ...ridin und Aethylisocyanat (CAHOURS). — Lange, glänzende Nadeln.

Piperidylthiocarbaminsaures Piperidin $C_{11}H_{22}N_2S_2 = N(C_5H_{10}).CS.S.NH_2(C_5H_{10})$. ...*stellung.* Durch Vermischen von Piperidin mit CS_2 (CAHOURS). — Feine Nadeln oder ...okline Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Benzoylpiperidin $C_{12}H_{15}NO = C_5H_{10}.N(C_7H_5O)$. Prismen (CAHOURS).

Cuminylpiperidin $C_{15}H_{21}NO = C_5H_{10}.N(C_{10}H_{11}O)$. Tafeln (C.).

Phtalylpiperidin $C_{18}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4(CO.N.C_5H_{10})_2$. *Darstellung.* Durch Abdampfen ...r alkoholischen Piperidinlösung mit Phtalsäureanhydrid (R. SCHIFF, *G.* 9, 333). — Grofse, ...chsichtige Krystalle. Nimmt leicht direkt 4 Atome Brom auf. — Das Bromid ...$_{24}N_2O_2.Br_4$ bildet lange Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und giebt mit ...O oder Ag_2O wieder Phtalylpiperidin.

Nitrosopiperidin $C_5H_{10}N_2O = C_5H_{10}.N(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger ...re in abgekühltes Piperidin (WERTHEIM, *A.* 127, 75). — *Darstellung.* Man versetzt eine ...dünnte Lösung von Piperidinsulfat mit etwas mehr als der theoretischen Menge Kaliumnitrit ...HOTTEN, *B.* 15, 425). — Blassweingelbe Flüssigkeit. Siedep.: 218° (SCH.). Spec. Gew. 1,0659 bei 16,5° (W.). Ziemlich löslich in Wasser und viel leichter in verdünnten ...eralsäuren, äufserst leicht in conc. Salzsäure. Zerfällt beim Behandeln mit Zink und ...säure in NH_3 und Piperidin. Auch beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 100° wird ...peridin regenerirt.. Beim Behandeln mit Natriumamalgam werden Piperylhydrazin, ...peridin und wenig des Tetrazons $C_{10}H_{20}N_4$ (s. unten) gebildet. Wird von P_2O_5 oder ...Cl_5 verharzt. Absorbirt in der Kälte 2 Mol. Salzsäuregas unter Bildung einer syrup...tigen Verbindung $C_5H_{10}N_2O.2HCl$. Beim Einleiten des Gases entstehen anfangs Krys...lle, wahrscheinlich $C_5H_{10}N_2O.HCl$. — Bildet kein Platindoppelsalz.

Piperylhydrazin $C_5H_{12}N_2 = C_5H_{10}.N.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrosopiperidin (KNORR, *B.* 15, 859). — *Darstellung.* Einem Gemisch von 30 g Nitrosopiperidin, 300 g H_2O und 135 g Zinkstaub werden, in der Kälte, allmählich 140 g Essigsäure zugesetzt. Man lässt 1—2 Stunden stehen, erwärmt dann auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Nitrosopiperidins verschwunden ist, übersättigt hierauf mit Kali und destillirt. Aus dem Destillat scheidet sich Dipiperyltetrazon ab; das Filtrat neutralisirt man mit HCl und dampft ein. — Oel. Siedep.: 145°. Reducirt HgO in der Kälte, FEHLING'sche Lösung aber erst in der Wärme. — $C_5H_{12}N_2.HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol.

Dipiperyltetrazon $C_{10}H_{20}N_4$. *Bildung.* Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Piperylhydrazin mit gelbem Quecksilberoxyd (KNORR). — Krystalle. Schmelzp.: 45°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Wird beim Kochen mit Säuren, unter Stickstoffentwickelung, zersetzt.

Diazobenzolpiperidin $C_{11}H_{15}N_3 = C_6H_5.N:N.NC_5H_{10}$. *Bildung.* Durch Zusammenmischen von Diazobenzolnitrat mit Piperidin (BAEYER, JAEGER, *B.* 8, 893). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 41°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Aether, Benzol, Ligroïn. In der ätherischen Lösung wird durch Pikrinsäure pikrinsaures Diazobenzol gefällt.

54. Ratanhin $C_{10}H_{13}NO_3$. *Vorkommen.* Im amerikanischen Ratanhiaextrakt, das durch Auskochen der Wurzelrinde von Krameria triandra (Peru) mit Wasser bereitet wird (RUGE, *J.* 1862, 493). In Fereira spectabilis (Brasilien) (PECKOLT, *J.* 1869, 773; GINTL, *J.* 1869, 774). — *Darstellung.* Die verdünnte wässrige Lösung des Ratanhiextraktes wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, verdunstet und das ausgeschiedene Ratanhin durch Umkrystallisiren aus Ammoniak gereinigt (RUGE). — Grofse Krystallkrusten, aus weichen Nadeln bestehend. 1 Thl. löst sich in 125 Thln. siedenden Wassers, in

2345 Thln. siedenden Alkohols und in 9840 Thln. Alkohol bei 15° (Bre... in absolutem Alkohol und Aether. Homolog mit Tyrosin und diesem ... Hinsicht ähnlich. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Leicht löslich in ... sich beim Erhitzen mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat rosenroth. ... Ratanhin mit einer nicht zu großen Menge mäßsig starker Salpetersäure, so ... eine rosenrothe Lösung, die blau und endlich grün wird und fluorescirt (Kre... 176, 69). (Charakteristisch). Die Sulfonsäure verhält sich gegen Eisen... Tyrosinschwefelsäure. Ratanhin wird nicht gefällt durch Bleiessig.

Salze: GINTL. Ra = $C_{10}H_{13}NO_3$. — Die Salze $Na_2.C_{10}H_{11}NO_3$ und $K_2.C_{10}H_{11}$... amorph, zerfließlich; durch CO_2 zerlegbar. — $Mg.C_{10}H_{11}NO_3$, $Ca.C_{10}H_{11}NO_3$ und Sr... $+ 2H_2O$ sind amorph. — $Ba.C_{10}H_{11}NO_3 + 2H_2O$. Gummiähnliche Masse. — Ag... Mikrokrystallinischer Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. - Monokline Säulen; wird durch viel Wasser zersetzt. — $(Ra.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, ... Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ra.H_2SO_4$. Rhombische Krystalle. — Rhombische(?) Prismen.

Ratanhinsulfonsäure $C_{10}H_{12}NO_3(SO_3H) + H_2O$. *Darstellung.* Durch ... von 1 Thl. Ratanhin mit 5 Thln. Vitriolöl (RUGE). — Große, quadratische Tafeln ... lutem Alkohol). Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ba(C_{10}H_{11}$... $5H_2O$. Amorph. — $Ba.C_{10}H_{11}NSO_6 + 2^1/_2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln.

55. Rhoeadin $C_{21}H_{21}NO_6$. *Vorkommen.* In allen Theilen von Papaver Rhoeas ... *A.* 140, 145). — *Darstellung.* Der wässrige Auszug der zerkleinerten Pflanze ... linder Wärme verdunstet, dann mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. ... lösung schüttelt man mit Natriumditartratlösung und fällt die wässrige Lösung mit ... getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, das Ungelöste in Essigsä... nommen und mit NH_3 gefällt. — Kleine, weiße Prismen. Schmilzt unter Bräunung ... 232°. Sublimirt leicht und unverändert im Kohlensäurestrome in langen Prism... lich bei 18° in 1280 Thln. Aether; in 1100 Thln. kalten Alkohols (von 80°/₀) ... 149, 35). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Amm... Kalkwasser. Reagirt kaum alkalisch. Löst sich in verd. Salzsäure oder Sc... mit purpurrother Farbe. (Höchst empfindliche Reaktion). Erwärmt man d... so erfolgt Umwandlung in das isomere Rhoeagenin. Geschmacklos. Nicht ... $(C_{21}H_{21}NO_6.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag; ziemlich leicht löslic... und Säuren. — $C_{21}H_{21}NO_6.HJ + 2H_2O$. Sehr kleine Prismen. Sehr schwer löslich ... Wasser.

Rhoeagenin $C_{21}H_{21}NO_6$. *Darstellung.* Man kocht Rhoeadin mit verd. Sc... entfärbt die Lösung durch Thierkohle, fällt mit NH_3 und krystallisirt den Nied... Alkohol um (HESSE, *A.* 140, 149; 149, 35). — Rektanguläre Blättchen (au... Schmelzp.: 223°. Löslich in 1500 Thln. Weingeist (von 80°/₀), in 1800 Th... Sehr wenig löslich in Wasser und Ammoniak. Nicht sublimirbar. Löst si... verd. Säuren ohne Färbung. Starke Base. — $(C_{21}H_{21}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Gelb... Niederschlag; ziemlich löslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{21}H_{21}NO_6.HJ$. Ku... schwer löslich in kaltem Wasser.

56. Ricinin. *Vorkommen.* In den Samen von Ricinus communis (Tus... 457; 1870, 877; vrgl. WERNER, *J.* 1870, 877). — *Darstellung.* Das wässrig... Samen wird mit Alkohol ausgekocht und der Alkohol verdunstet. — Prismen ... Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Benzol. Die S... lisiren.

57. Samandarin $C_{34}H_{60}N_2O_5$. *Vorkommen.* Im Hautdrüsensekret des Er... (Salamandra maculata) (ZALESKY, *Z.* 1867, 62). — *Darstellung.* Der wässrig... Sekretes wird mit Phosphormolybdänsäure gefällt und der Niederschlag durch Ba... Sehr leicht veränderlich. Nicht flüchtig. Höchst giftig. Liefert beim Ab... $PtCl_4$ eine amorphe, blaue, in Wasser unlösliche Masse. — $C_{34}H_{60}N_2O_5.2HCl$.

58. Saphorin. *Vorkommen.* In den Bohnen von Saphora speciosa (Te... *J.* 1878, 913). — Kann den Bohnen durch Alkohol entzogen werden. Alkalis... Flüssigkeit. Löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlor... rothe Färbung. — Das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz krystallisiren gut

59. Sinapin $C_{16}H_{23}NO_5$. *Vorkommen.* Als Rhodansinapin im weißen ... (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 10). — *Bildung.* Sinalbin (s. S. 1830) zerfällt bei ... mit Myrosin in Zucker, Sinapindisulfat und Sinalbinsenföl (WILL, LAUBE... 199, 162). — *Darstellung.* Das Rhodansinapin findet sich in den Mutterlaugen ... stellung des Sinalbins. — Das freie Sinapin ist äußerst unbeständig und ...

en mit Alkalien in Cholin $C_5H_{15}NO_2$ und Sinapinsäure $C_{11}H_{12}O_5$. — $C_{16}H_{23}NO_5.HCl$. Glänzende, dünne Prismen (aus heißem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser). — $C_{16}H_{23}NO_5.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rektanguläre Blättchen; leicht löslich in Wasser und ndem Alkohol (B., H.). — $C_{16}H_{23}NO_5.CNSH$. Feine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Solanin s. Glukoside S. 1830.

Sparteïn $C_{15}H_{26}N_2$. *Vorkommen.* In Spartium Scoparium *L.* (STENHOUSE, *A.* 5; MILLS, *A.* 125, 71). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit schwefelsäurehaltigem er ausgezogen, der Auszug concentrirt und dann mit Natronlauge destillirt. Das Destillat alisirt man mit HCl, verdunstet die Lösung im Wasserbade zur Trockne und destillirt den stand mit festem Kali. Durch Rektifikation über Natrium, im Wasserstoffstrome, erhält die Base wasserfrei. — Flüssig. Siedep.: 288°. Sehr wenig löslich in Wasser. Schwerer Wasser. Riecht schwach nach Anilin, schmeckt sehr bitter. Reagirt stark alkalisch. t stark narkotisch. — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.HgCl_2$. Glänzende, rhombische Prismen, fast un- h in Wasser und Alkohol (S.). — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, fast lich in kaltem Wasser und Alkohol. Krystallisirt aus Salzsäure in rhombischen Prismen — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (S., M.). — $C_{15}H_{26}N_2.2HJ$. Feine Nadeln (M.). — Pikrat $C_{15}H_{26}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, glänzende, gelbe Nadeln kochendem Alkohol). Wenig löslich in kochendem Wasser und Alkohol (S.).

Alkaloïde in den Samen von **Strophantus hispidus**. 1. **Strophantin.** Krys-. Löslich in Wasser und Alkohol. Neutral. Giftig (HARDY, GALLOIS, *J.* 1877, 945). **Ineïn.** Nicht giftig (H., G.).

Alkaloïde der **Strychnosarten.**

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$ (oder $C_{22}H_{22}N_2O_2$ (?)). *Vorkommen.* In den Krähenaugen chnüssen, den Samen der Früchte von Strychnos nux vomica) (PELLETIER, CAVEN-, *Berz. Jahresb.* 1, 95; 3, 171). In Upas Tieuté, dem Extrakte von Strychnos Tieuté nt den Eingeborenen der Inseln im ostindischen Archipel als Pfeilgift) (PELLETIER, ENTOU, *Berz. Jahresb.* 5, 237). In den Ignatiusbohnen (den Samen von Strychnos atii). Im Lignum colubrinum (BERDENIS, *J.* 1866, 710). — *Darstellung.* Die Krähen- en werden mit wässrigem Alkohol ausgekocht, die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit zucker gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit, dann mit Mag- ia vermischt und stehen gelassen. Den Niederschlag kocht man mit Alkohol aus und erhält chst Krystalle von Strychnin, während Brucin gelöst bleibt. Zur Reinigung wird das Strych- an Salpetersäure gebunden (WITTSTEIN). — Man zieht die Krähenaugen mit $^1/_2$ procentiger wefelsäure aus, concentrirt den Auszug stark, vermischt ihn mit dem 6fachen Volumen Alkohol l etwas Bleizucker, destillirt aus dem Filtrate den Alkohol ab und fällt Strychnin und cin durch Magnesia oder Kalk. — Die Ignatiusbohnen sind viel reicher an Strychnin als Krähenaugen. — Rhombische Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 516; KENNGOTT, *J.* 1855, 7). Spec. Gew. = 1,359 bei 18° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Schmelzp.: 284° (CLAUS, ASSNER, *B.* 14, 773). Linksdrehend; dreht, in Fuselöl gelöst, zweimal so stark als in Lösung in Alkohol oder $CHCl_3$ (HOORWEG, *A.* 166. 76). — Löslich in etwa 7000 Thln. ten Wassers. Es lösen 100 Thle. Benzol 0,607 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 95%) 36 Thle.; 100 Thle. Aether 0,08 Thle.; 100 Thle. Fuselöl 0,55 Thl. krystallisirten Strych- s (DRAGENDORFF, *J.* 1865, 739). — Bei der Oxydation mit alkoholischer Chamäleon- ung wird die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 ausgetrieben (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 8, 296). Mit salpetriger Säure entstehen Oxy- und Dioxystrychnin. Beim Kochen Strychnin mit Salpetersäure entweicht 1 Mol. CO_2, und es entsteht Kakostrychnin; m Kochen einer alkoholischen Strychninlösung mit HNO_3 wird Dinitrostrychnin ildet. Kocht man Strychnin längere Zeit mit conc. Salzsäure, so entsteht eine krys- lisirte Säure $C_{16}H_{11}N_4O_{15}$ (?), die oberhalb 300° unter Zersetzung schmilzt und rothe orphe Salze liefert (R. SCHIFF, *J.* 1878, 910). Chlor und Brom wirken auf Strychnin stituirend. Beim Erhitzen von Strychnin mit Barytwasser auf 135—140° entstehen ydrostrychnin $C_{21}H_{26}N_2O_4$ und Tryhydrostrychnin $C_{21}H_{26}N_2O_5$. Beim Destilliren mit li wird Chinolin gebildet. — Strychnin schmeckt sehr bitter. Starkes Gift.

Reaktionen. Strychnin wird mit Vitriolöl übergossen, 1 Tropfen Salpetersäure hin- gegeben und dann ein Körnchen Bleisuperoxyd. Es entsteht eine blaue Färbung, die bald lett, roth und schliefslich gelb wird. (MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 24, 400). Statt des isuperoxyds wendet man besser rothes Blutlaugensalz (DAVY, *A.* 88, 402) oder Cr_2O_7 an (OTTO, *A.* 60, 273). Bei Gegenwart von organischen Substanzen (Chinin, rphin und besonders von Zucker) bleibt die Reaktion mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 ent- der ganz aus oder wird doch sehr geschwächt (BRIEGER, *J.* 1850, 617), wenn man nicht

die Substanz zuerst mit Vitriolöl befeuchtet und dann das Kaliumdich... (VOGEL, *J.* 1853, 686). — Weit empfindlicher als $K_2Cr_2O_7$ ist Ceroxydul... SCHEIN, *Fr.* 9, 495). Dasselbe giebt mit Strychnin und Vitriolöl eine ... dauernde Blaufärbung, die erst nach einigen Minuten violett und dann ... kirschroth wird. — Ebenso soll eine Lösung von 1 Thl. $KMnO_4$ in 2000 Thl. ... säure ein sehr empfindliches Gemisch sein (WENZELL, *Fr.* 10, 226). Dasselbe ist nur bei reinem Strychnin verwendbar (SEDGWICK, *Fr.* 20, 421). — Nachweis ... nin in gerichtlich-chemischen Analysen: OTTO, *J.* 1856, 755; RODGERS, GIRDWOOD ... 603; J. ERDMANN, *A.* 122, 360; JANSSENS, *Fr.* 4, 48.

Nachweis von Strychnin in thierischen Stoffen: CLOETTA, *Z.* 1866, 31... Nachweis von Strychnin (im Bier u. s. w.) ist die Thatsache von grofsem Werth ... man das freie Strychnin aus seinen Lösungen durch Thierkohle entziehen ... MANN, GRAHAM, *A.* 83, 39).

Trennung des Strychnins von Morphin: NEUBAUER, *Fr.* 9, 240.

Bestimmung von Strychnin und Brucin (in Krähenaugen u. s. w.). ... stanz wird dreimal mit 8 Thln. sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 80) ausgekocht ... Lösung mit Magnesia neutralisirt, zum Syrup verdampft und erst mit Alkohol ... und dann mit Alkohol von 65% ausgekocht. Die auf $^1/_5$ eingeengte Flüssigkeit ... mit verd. Schwefelsäure (1 : 20) neutralisirt und mit Benzol ausgeschüttelt. Man sättigt nun mit Magnesia, schüttelt wieder mit Benzol aus, verdunstet die Benzol... und wägt den Rückstand (DRAGENDORFF, *Z.* 1866, 27).

Salze: NICHOLSON, ABEL, *A.* 71, 84. St = $C_{21}H_{22}N_2O_2$. — St.4HFl + 2H$_2$O. rhombische Säulen (ELDERHORST, *A.* 74, 77). — St.HCl + $1^1/_2H_2O$. Nadeln (BE... 26, 17). Reagirt neutral (N., A.). — $(St.HCl)_2.ZnCl_2$. Quadratische Tafeln, krystalli... mit $1H_2O$ in glasglänzenden Prismen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 599). — St.HCl.HgCl$_2$ ... talle; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — St.HgCl$_2$. Niederschlag, unl... Wasser und Alkohol. — St.HCl.2Hg(CN)$_2$. Glänzende Tafeln (BRANDIS, *A.* 66, 26... HCl)$_2$.PdCl$_2$. Dunkelbraune Nadeln. — (St.HCl)$_2$.PtCl$_4$. Gelblichweifser Niederschlag, löslich in Wasser. Scheidet sich aus der Lösung in heifsem, verdünntem Alkohol in ... glänzenden Krystallen ab. Hält $1^1/_2$ oder H_2O (SCHMIDT, *A.* 180, 295). Spec. Gew. ... bei 13,5° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — St.HCl.AuCl$_3$. Hellgelber Niederschlag. Löst sich ... kohol und krystallisirt daraus in hellorangefarbenen Krystallen. — St.HClO$_4$ + H$_2$O. rhombische Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser (BOEDEKER, *A.* 71, 62). — St. ... St.HJ. Niederschlag; sehr wenig löslich in Wasser. — St.HJ.J$_2$. Röthlichbraune Pris... Alkohol) (TILDEN, *J.* 1865, 454). Rhombische Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 1... lich in 14000 Thln. Wasser bei 15°, ziemlich leicht in heifsem Alkohol (JÖRGENSEN, 526). — St.HJ.HgJ$_2$. Hellgelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wa... GENSEN). — St.HNO$_3$. Nadeln.

$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.H_2S_6$. *Bildung.* Beim Vermischen einer alkoholischen Strychnin... einer alkoholischen Lösung von Mehrfachschwefelammonium (HOFMANN, *B.* 1, 81: ... beim Stehenlassen einer mit H_2S gesättigten alkoholischen Strychninlösung (E. SCHMID... 288). — Orangerothe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2. Scheidet b... giefsen mit conc. Salzsäure flüssigen Schwefelwasserstoff H_2S_2 (?) aus. — $St_2.H_2S_2O$... Grofse rhombische Tafeln. Löslich in 114 Thln. kalten Wassers. Verliert bei 100° 21... *J.* 1855, 571). — $St_2.H_2SO_4$. Grofse, vierseitige Prismen (N., A.). Krystallisirt mit Quadratoktaëdern (RAMMELSBERG, *B.* 14, 1232; vrgl. *J.* 1857, 415; DESCLOIZEAUX) ... sich aus heifsen Lösungen mit $5H_2O$ in langen, dünnen, monoklinen Prismen ab... BERG, DESCLOIZEAUX; SCHABUS, *J.* 1854, 516); — $St_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln BERG). — $St_2.H_2SO_4 + 2HgCl_2$. — $St_2.H_2CrO_4$ (bei 100°). Orangegelbe Nadeln (... Wasser). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

$St.H_3PO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln, löslich in 5—6 Thln. Wasser (ANDERSON, — $St_3.H_3PO_4 + 9H_2O$. Grofse, rektanguläre Tafeln (ANDERSON). — $St_2.As_2O_3$. Würfel (aus absolutem Alkohol). Löslich in 35 Thln. kalten und in 10 Thln. sieden... (CERESOLI, *Z.* 1865, 538).

Oxalat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$. Wasserfrei (N., A.). Hält $4^1/_2H_2O$ (EDLERHO... 83). — Dioxalat $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_2H_2O_4$. — Tartrat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6$. Wasser... Hält $4H_2O$ (ARPPE, *J.* 1851, 471); hält $7H_2O$ (PASTEUR, *J.* 1853, 421). — Ditartrat ... $C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Etwas schwerer löslich als das neutrale Salz (ARPPE). Bleibt i... Alkohol klar, während das ebenso zusammengesetzte Salz der Linksweinsäure darin u... wird (PASTEUR). — $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_4H_5(SbO)O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen von ... stein mit Strychnin (STENHOUSE, *A.* 129, 25). — Nadeln. — $C_{21}H_{22}N_2O_2.HgCy_2$. Klei... — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_4.Fe(CN)_2 + 8H_2O$. Blassgelbe, rechtwinklige, vierseitige Prismen. löslich kaltem Wasser (BRANDIS, *A.* 66, 257). — $C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN.Fe(CN)_2 + 2^1/_2$... pher Niederschlag (BRANDIS). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_3.Fe(CN)_3 + 6H_2O$. Kleine, gold...

— $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_3.Co(CN)_3 + 4H_2O$ (LEE, *J.* 1871, 309). — $Ni_3Cy_{12}(C_{21}H_{22}N_2O_2)_6H_6$:E). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_2.Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkokol) (SCHWARZENBACH, 4). — $C_{21}H_{22}N_2O_2.CNSH$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser (DOLLFUS, . — $2C_{21}H_{22}N_2O_2.2H_2PtCyS_8$. Rothe Krystalle, erhalten durch Verdunsten der Lösung ıinplatinchlorid in KCNS (CLARKE, OWENS, *Am.* 3, 351).

ʼlstrychnin $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2.OH + 4H_2O$ (STAHLSCHMIDT, *J.* 1859, 395). Das Jodür entsteht beim Erhitzen von Strychnin mit überschüssigem Methyl-)ie freie Base, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, bildet rhombische :lie bei 130° $1H_2O$ zurückhalten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Stark Bildet mit $K_2Cr_2O_7$ (oder PbO_2) und H_2SO_4 eine braune, in Wasser mit rother che Masse. Schmeckt nicht bitter. Sehr wenig giftig (vrgl. BROWN, FRASER, 7). — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl + 2H_2O$. Lange Prismen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl + 2^1/_2HgCl_2$. — ,.Cl)$_2$.PtCl$_4$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl.AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. $_2O_2$.Br. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.J$. Perlmutter- 3lättchen, löslich in 212 Thln. kalten Wassers. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.J.J_2$. Rothbraune, ende Tafeln. Schwer löslich in kochendem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 157). $_2O_2.NO_3$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2)_2.SO_4 + 5H_2O$. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.HSO_4$. Blättchen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.H_2PO_4 + 2H_2O$. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2$.

ʼlstrychnin $C_{21}H_{22}(C_2H_5)N_2O_2.OH + 2H_2O$ (HOW, *A.* 92, 338). *Bildung.* Iodür mit Ag_2O. — Kleine Prismen. Reagirt stark alkalisch. Zersetzt sich Giebt mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ dieselbe Reaktion wie Strychnin. — $(C_{23}H_{27}N_2O_2.Cl)_2$. ber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.J$. *Darstellung.* Durch Erhitzen ıin mit Aethyljodid und Weingeist auf 100°. — Nadeln (aus siedendem Wasser). 15° in 170 Thln. und in 50—60 Thln. siedenden Wassers. Wird durch conc. ıicht verändert. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.J.J_2$. Gleicht ganz dem Methylstrychninderivat). — $C_{23}H_{27}N_2O_2.NO_3$. Prismen. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.HCrO_4 + H_2O$. Goldgelbe Tafeln. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.HCO_3$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

ıylstrychnin $C_{21}H_{22}(C_5H_{11})N_2O_2.OH$ (HOW). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.Cl + 4H_2O$. Dicke, ische Prismen. Wird nicht durch Kali zerlegt. — $C_{26}H_{33}N_2O_2.J.J_2$. Gleicht dem ıminsalz (JÖRGENSEN). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.J.J_4$. Fast schwarze, glänzende Prismen und ɜmlich löslich in Weingeist (JÖRGENSEN). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.HCrO_4$ (bei 100°). Krystal- ederschlag.

:hnin und Aethylenbromid (MENETRIÈS, *J.* 1861, 542). **Strychninbrom-** ɔromid $C_{23}H_{26}N_2O_2.Br_2 = C_{21}H_{22}N_2O_2(C_2H_4Br).Br$. *Bildung.* Bei kurzem Er- Strychnin mit Aethylenbromid und Alkohol auf 100°. — Blättchen, wenig kaltem Wasser, leicht in Weingeist. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ nud H_2SO_4 dieselbe vie Strychnin. Tauscht beim Behandeln mit Silbersalzen nur ein Bromatom h Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminirt. Durch Behandeln des Sul- 3aryt erhält man die freie, nicht krystallisirbare Base $C_{21}H_{22}(C_2H_4.Br)N_2O_2.OH$. $BrN_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelber Niederschlag. — $(C_{23}H_{26}BrN_2O_2).NO_3$. Feine $C_{23}H_{26}BrN_2O_2.HSO_4$.

strychnin $C_{23}H_{26}N_2O_3 = C_{21}H_{22}(C_2H_3)N_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln ls $C_{21}H_{22}(C_2H_4.Br)N_2O_2.Br$ mit Silberoxyd. — Reagirt stark alkalisch. Chlor- wässrige Lösung von Vinylstrychnin geleitet, fällt pulvriges **Vinyltrichlor-** $C_{23}H_{21}Cl_3N_2O_2$, das sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether urch Abdampfen mit Salpetersäure liefert Vinylstrychnin einen orangerothen $C_{23}H_{23}(NO_2)N_2O_2.HNO_3$ (?). — $(C_{23}H_{25}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelber Nieder- $C_{23}H_{25}N_2O_2.HCrO_4$. Gelber Niederschlag.

›xylstrychnin $C_{23}H_{28}N_2O_4 + 2^1/_2H_2O = OH.CH_2.CH_2(C_{21}H_{22}N_2O_2).OH$. *Bil-* ıs Chlorid entsteht beim Erhitzen von (10 Thln.) Strychnin mit (2,4 Thln.) rhydrin $OH.C_2H_4.Cl$ und Weingeist auf 120—160° (MESSEL, *A.* 157, 7). — Die aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, bildet kleine Krystallbüschel. Leicht Vasser; reagirt stark alkalisch. — $C_{23}H_{27}N_2O_3.Cl + H_2O$. Seideglänzende Büschel. $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Strychnin. — $(C_{23}H_{27}N_2O_3.Cl)_2.PtCl_4$. ıer, krystallinischer Niederschlag. — $(C_{23}H_{27}N_2O_3)_2.SO_4 + 2H_2O$. Krystalle, in erst leicht löslich.

·xylstrychnin $C_{23}H_{24}N_2O_4 = C_{21}H_{22}N_2O_2\langle{}^{O}_{CH_2}\rangle CO$. *Bildung.* Das salz- entsteht beim Erhitzen von 1 Thle. Chloressigsäure mit 3 Thln. Strychnin auf ıER, *Z.* 1871, 435). — Die freie Base, aus dem salzsauren Salz mit NH_3 ab- bildet Krystallbüschel. — $(C_{23}H_{25}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser.

tylstrychnin $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge ɜm Kochen von Strychnin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ([illegible]

WRIGHT, *Soc.* 29, 655). — Amorph. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wass. Ver... sich nicht mit HCl.

Benzoylstrychnin $C_{28}H_{26}N_2O_3 = C_{21}H_{21}(C_7H_5O)N_2O_2$. *Bildung.* Aus Stry... und Benzoylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 353). — Sehr wenig löslich i... leicht in Alkohol und Aether; unlöslich in Säuren.

Strychninacetylchlorid $C_{23}H_{25}N_2O_3Cl = C_{21}H_{22}N_2O_2.C_2H_3OCl$. *Bildung.* ... Strychnin und Acetylchlorid (KONRAD, *J.* 1874, 876). — $(C_{23}H_{25}N_2O_3Cl)_2.PtCl_4$.

Strychninchloraceton $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_3H_5ClO$. *Bildung.* Durch Erhitzen ... 10 Thln. Strychnin mit $2^1/_2$ Thln. Chloraceton und Alkohol auf 130—140° (Ess... Krystallbüschel. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser ... lösen 6,5 Thle. Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Alkalien. Gi... $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 die Strychninreaktion. — $(C_{24}H_{27}N_2O_3Cl_2)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Unl... Wasser und Alkohol. Giebt mit Ag_2SO_4 oder verd. Schwefelsäure das entsprechende ... welches durch Behandeln mit überschüssiger Schwefelsäure in Disulfat $C_{24}H_{27}N_2O_3Cl$... $1^1/_2H_2O$ übergeht. Das Sulfat liefert mit Baryt

Strychninoxyaceton $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_3H_6O_2$, das krystallinisch ist.

Chlorstrychnin $C_{21}H_{21}ClN_2O_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor i... Lösung von salzsaurem Strychnin (LAURENT, *A.* 69, 14). Man fällt die Lösung mit N... entzieht dem Niederschlage die gechlorten Strychnine durch Alkohol. Dieselben werd... verd. Salzsäure behandelt, wobei nur Mono- und Dichlorstrychnin in Lösung gehen. M... dunstet die Lösung und erhält zunächst salzsaures Chlorstrychnin, das man behufs Reini... das Sulfat überführt (RICHET, BOUCHARDAT, *J.* 1880, 996). — Krystalle (aus 50-proc. Alkohol). Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol und $CHCl_3$. Linksdrehe... die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = -104,6°$, für die Lösung in verdünnten Säuren = — Liefert mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine purpurrothe, mit Salpeterschwefelsäure eine ... kirschrothe Färbung. Geht bei einstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge i... hydrochlorstrychnin über, das sich mit Salpeterschwefelsäure violett färbt. — ...strychnin verbindet sich mit Säuren, doch werden die Salze durch Wasser theilwe... setzt. Das Platindoppelsalz ist ein fast weißer, in Wasser unlöslicher Niede... — Chlorstrychnin besitzt dieselben toxischen Eigenschaften wie Strychnin. — $(C_{21}H_{21}C$... $H_2SO_4 + 7H_2O$. Krystallinisch.

Dichlorstrychnin $C_{21}H_{20}Cl_2N_2O_2$. *Darstellung.* Das salzsaure Salz findet si... Mutterlaugen von der Darstellung des salzsauren Monochlorstrychnins (RICHET, BOUC... — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Löst sich in verdünnten Säuren ohne Salze z... Liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Trihydrodichlorstrychnin.

Trichlorstrychnin $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2$. *Bildung.* Wird bei vollständiger S... einer Lösung von salzsaurem Strychnin durch Chlorgas gefällt (RICHET, BOUC... — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Aether und $CHCl_3$, ... Alkohol, nicht in Wasser. Färbt sich mit Salpeterschwefelsäure purpurroth. ... beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung Trihydrotrichlorstrychnin. Verbi... nicht mit Säuren.

Dinitrostrychnin $C_{22}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure ...sung von Strychninnitrat in absolutem Alkohol ein und zerlegt das ausgeschiedene Dinitro... nitrat mit NH_3 (CLAUS, GLASSNER, *B.* 14, 774). — Orangegelbe Blättchen (aus ... Schmelzp.: 226°. Fast unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol, löslich in ... Wird durch Reduktionsmittel in ein Produkt übergeführt, das sich äußerst leich... — $C_{22}H_{20}N_4O_6.HNO_3$. Gelbe Warzen (aus Aceton). Sehr wenig löslich in heißem ... leicht in Alkohol und in heißem Aceton.

Kakostrychnin $C_{21}H_{22}(NO_2)_3N_2O_4$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, bei ... von Strychnin mit Salpetersäure (CLAUSS, GLASSNER). — Goldgelbe Nadeln ... Salpetersäure), gelbe, hexagonale Tafeln (aus conc. Säure). Fast unlöslich ... $CHCl_3$, Benzol, schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in heißen Säu... sich in wässriger Kalilauge mit rother und in alkoholischer Kalilösung mit viol... Liefert mit Reduktionsmitteln ein farbloses, ungemein leicht oxydirbares P... produkt. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $(C_{21}H_{22}N_5O_{10}.HCl)_2.Pt$... Niederschlag.

Oxystrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Dioxystrych... Kochen einer Lösung von Strychninsulfat mit Kaliumnitrit (SCHÜTZENBERGE... 349). Man fällt die Lösung mit NH_3 und löst den Niederschlag in siedende... Beim Erkalten krystallisirt zunächst Oxystrychnin. — Orangegelbe Krystalle. ... in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{28}N_2O_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Dioxystrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_7$. *Bildung.* Siehe Oxystrychnin. — Orang... men. Unlöslich in Wasser und Aether; in Alkohol leichter löslich als Oxystr... wahrscheinlich Dinitrostrychnin. — $(C_{21}H_{28}N_2O_7.HCl)_2.PtCl_4$.

ihydrostrychnin $C_{21}H_{24}N_2O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Trihydrostrychnin, Erhitzen von Strychnin mit dem 10fachen Volumen kalt gesättigten Barytwassers, hr, auf 135—140° (GAL, ETARD, *Bl.* 31, 98). — Der Röhreninhalt wird in das doppelte en luftfreien Wassers gegossen, mit CO_2 gesättigt und verdunstet. Beim Verdunsten der ;, unter Luftabschluss, krystallisirt zunächst Dihydrostrychnin; Trihydrostrychnin bleibt in utterlauge. — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und den geichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Salzsäure. Die wässrige Lösung verändert ehr leicht an der Luft. Reducirt, in der Hitze, Silberlösung mit Spiegelbildung. wasser erzeugt zunächst eine Purpurfärbung und dann einen schieferbraunen, flockigen rschlag. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 nicht die Strychninreaktion. Wird von Kalilauge leicht zersetzt. Verbindet sich mit Säuren; das salzsaure Salz ist zer-.ch, das Tartrat bildet Prismen, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind.

rihydrostrychnin $C_{21}H_{26}N_2O_5$. *Bildung.* Siehe Dihydrostrychnin. — Gelbliche, ende Prismen. Verhält sich ganz wie Dihydrostrychnin, ist nur leichter zersetzbar. Ditartrat krystallisirt in Prismen.

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Strychnin, in den enaugen (PELLETIER, CAVENTOU, *Berz. Jahresb.* 3, 171). In der Rinde von Strychıux vomica (falsche Augusturarinde, früher als von Brucea antidyssenterica stammend ten). In kleiner Menge in den Ignatiusbohnen und in Upas Tieuté (s. Strychnin). aba longa, einem südamerikanischen Pfeilgifte (PALM, *J.* 1862, 373). Im Lignum rinum (BERDENIS, *J.* 1866, 70). — *Darstellung.* Bleibt in den Mutterlaugen von der llung des Strychnins. Brucin ist in Alkohol leichter löslich als Strychnin. — Zur Trendes Strychnins vom Brucin kann man die essigsaure Lösung beider Basen mit Kaliumıat versetzen, wodurch zunächst nur Strychninchromat ausfällt (HORSLEY, *J.* 1856, 758). man verdampft die essigsaure Lösung der Basen im Wasserbade, wobei Strychninacetat alle verliert. Durch Uebergiefsen mit Wasser wird aus dem Rückstande nur Brucinacetat ausn (FLÜCKIGER, *J.* 1875, 983). — Die zerkleinerten Samen von Nux vomica werden mit ıol erschöpft, der alkoholische Auszug mit $^1/_6$ Thl. Wasser versetzt und der Alkohol ablirt. Zum Rückstande fügt man Wasser und verd. Schwefelsäure und fällt die filtrirte, Lösung mit Soda. Der Niederschlag wird in $CHCl_3$ gelöst, die Chloroformlösung mit verd. efelsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit Ammoniakdämpfen, in der Kälte, belt. (Im Filtrate vom Niederschlage durch Soda sind noch Alkaloïde enthalten, die man Schütteln mit $CHCl_3$ auszieht.) Das gefällte Alkaloïd wird mit wässrigem Alkohol belt und das aus dem Alkohol auskrystallisirte Brucin mit soviel verd. Schwefelsäure behandelt, lie Lösung noch deutlich alkalisch bleibt. Nun wird durch KJ das Brucin gefällt, der rschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit Soda und $CHCl_3$ behandelt. lem Chloroform führt man das Brucin in verd. Säure über und fällt es dann mit NH_3 STONE, *Soc.* 39, 453). — Krystallisirt aus verd. Alkohol in monoklinen Säulen oder n (LÜDECKE, *B.* 10, 838). Schmilzt (nach dem Entwässern bei 105°) bei 178° (CLAUS, E, *B.* 14, 773). Schwer löslich in kaltem Wasser, aber doch erheblich leichter als hnin, leicht löslich in kaltem Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und in Al-1. Linksdrehend; für die Lösung in Chloroform ist $[\alpha]_D = -119$ bis $-127°$ (je der Concentration) (OUDEMANS, *A.* 166, 69). — Bei der Oxydation mit alkalischer ıäleonlösung entwickelt Brucin die Hälfte seines Stickstoffes als NH_3 (WANKLYN, GAMGEE, 58, 296). — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, geist und Ameisensäure (BAUMERT, *A.* 70, 337). Wird von Chromsäurelösungen nicht griffen (CLAUS, RÖHRE). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) hen Methylnitrit, Oxalsäure und Kakothelin (STRECKER, *A.* 91, 76; vrgl. SONNENIN, *B.* 8, 212; COWNLEY, *J.* 1876, 828). In Gegenwart von Alkohol entsteht mit $_3$ Dinitrobrucin. Beim Kochen mit (5procentigem) alkoholischem Natron wird **Hydroin** $C_{23}H_{28}N_2O_5$ gebildet, das in mikroskopischen Krystallen anschiefst, sich mit HNO_3 röthet, meist amorphe, unbeständige Salze bildet und, wie es scheint, durch Erıen mit Vitriolöl in Brucin zurück verwandelt werden kann (SHENSTONE, *Soc.* 39, — Brucin wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, aber schwächer.

Reaktionen auf Brucin. Brucin löst sich in überschüssiger Salpetersäure mit r Farbe, die beim Erwärmen gelb wird. Die rothe Färbung ist sehr charakteh und es wird deshalb, umgekehrt, Brucin als ein empfindliches Reagenz zum Nachder Salpetersäure benutzt. Beim Versetzen einer wässrigen Brucinlösung mit ksilberoxydulnitrat tritt, in der Kälte, keine Färbung ein. Erwärmt man aber ge-, so tritt eine dauernde Carminfärbung auf (FLÜCKIGER, *Fr.* 15, 342). Auch bei stündigem Stehen, in der Kälte, einer mit verd. Schwefelsäure und Braunstein verıten Lösung tritt eine Rothfärbung der Lösung ein (HAGER, *Fr.* 11, 201), und ähnwirken andere Oxydationsmittel (SCHÖNN, *Fr.* 9, 211). — Nach DRAGENDORFF (*Fr.*

Wasser, leichter in Kalilauge mit intensiv blauer Farbe (RÖHRE).
Minuten lang 5 cg Brucin mit 30 ccm Ueberchlorsäurelösung (spec
so färbt sich die Lösung intensiv roth und zeigt ein charakteristi
trum (FRAUDE, *B.* 12, 1559). Strychnin wird langsamer angegriffe
liche, schwächere Färbung.

Salze: REGNAULT, *A.* 26, 30. Bc = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Bc.HCl.
sehr leicht löslich in Wasser. — Bc.HCl.$HgCl_2$. Nadeln (HINTERBERG
HCl)$_2$.$PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in
A. 26, 54). — Bc.HJ. Viereckige Blättchen oder sehr kurze Prismen.
Wasser, leichter in Alkohol (PELLETIER, *A.* 22, 124). — Bc.HJ.J. S
gelbe Nadeln oder rhombische Blätter. Schwer löslich in heißem Wein
[2] 3, 160). — Bc.HJ.J_2. Braunviolette, lange, prismatische Krystalle;
Alkohol (PELLETIER; REGNAULT, *A.* 29, 61; JÖRGENSEN; BAUER, *J.* 1
+ $2H_2O$. Vierseitige Prismen. Schmilzt unter totaler Zersetzung und
230° (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 765). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.H_2S_6 + 6H_2O$. *B*
von H_2S in eine alkoholische Brucinlösung, unter Luftzutritt (E. SCHMI
1288). — Gelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 125°. Unlöslich in de
mitteln. Scheidet mit conc. Salzsäure H_2S_2 ab. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3.2H_2S$
leitet H_2S in eine 1 procentige alkoholische Lösung von Brucin (S
Krystalle. Unlöslich. — $Bc_2.H_2S_2O_3 + 5H_2O$. Prismatische Nadeln, lös
Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — $Bc_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Lange Nadeln.
Kurze, dicke Prismen; ziemlich löslich in kaltem Wasser (ANDERSON, *A*

Das Acetat kann, bei freiwilligem Verdunsten, in Krystallen erhal
Soc. 39, 454). — Rechtsweinsaures Brucin $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.C_4H_6O_6$
tige Blättchen, verliert bei 100° $5H_2O$. Krystallisirt auch mit $8H_2O$ (
— Ditartrat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_6O_6$. Körnig-krystallinische Fällung (P.).
Brucin $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.C_4H_6O_6 + 14H_2O$. — Ditartrat $C_{23}H_{26}N_2O_4$.C
seidenartige Nadeln (P.). — Brucinbrechweinstein. $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_5$(
(STENHOUSE, *A.* 129, 26). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCN)_4.FeCy_2 + 2H_2O$. Glän
A. 66, 266). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCy)_3.CoCy_3 + 10H_2O$ (LEE, *J.* 1871, 309)
$3NiCy_2 + 10H_2O$ (LEE). — $C_{23}H_{26}N_2O_4$.CNSH. Blättchen, ziemlich
(DOLLFUS, *A.* 65, 219).

Methylbrucin. Das Jodid $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3J$ entsteht leicht
(STAHLSCHMIDT, *J.* 1859, 398). Es schmilzt unter totaler Zersetz
schwellen bei 290°; beim Kochen mit Kalilauge wird es zersetz
Harzes (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 772). — Die freie Base, aus dem
schieden, wurde nicht rein erhalten. Das Sulfat ist nicht giftig.
+ $5H_2O$. Kleine Krystalle. — $(C_{24}H_{29}N_2O_4Cl)_2.PtCl_4$. Gelber Niede

...n (aus kochendem Wasser (J.) — $C_{22}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4J.J_2$. Kupferfarbene, undeutliche ...alle. Ziemlich leicht löslich in heißem Weingeist (JÖRGENSEN); — $C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4J.J_4$ ... H_2O. Dunkelgrüne, metallglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 106—108°. Schwer ...h in kaltem Alkohol.

Isoamylbrucin. Das Chlorid $C_{28}H_{26}(C_5H_{11})N_2O_4.Cl + H_2O$ entsteht aus Brucin, Iso...chlorid und Alkohol bei 100° (JÖRGENSEN). Es löst sich sehr leicht in heißem ...er und krystallisirt daraus in Schuppen. Das freie Isoamylbrucin ist stark alkalisch ... giebt mit HNO_3 eine rothe Färbung. — $(C_{28}H_{37}N_2O_4Cl)_2.PtCl_4$. Kleine Krystalle (aus ...em Wasser). — $C_{28}H_{37}N_2O_4J.J_2$. Braune, glänzende Blättchen. — $C_{28}H_{37}N_2O_4J.J_5$. Bläu...grüne, metallglänzende Nadeln.

Allylbrucinjodid $C_{23}H_{26}(C_3H_5)N_2O_4.J + H_2O$. Glänzende Blätter. Sehr schwer ...ch in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (JÖRGENSEN). — $(C_{26}H_{31}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. ...gelbe Nadeln (aus Alkohol). — $C_{26}H_{31}N_2O_4J.J_2$. Braune, glänzende Blätter. — $C_{26}H_{31}N_2O_4J. + H_2O$. Goldgrüne, vierseitige Prismen.

Brucin und Aethylenbromid (SCHAD, *A.* 118, 207). **Brucinbromäthylium...mid** $C_{23}H_{26}(C_2H_4.Br)N_2O_4.Br + 3H_2O$ entsteht aus Brucin und Aethylenbromid bei ... und krystallisirt (aus heißem Wasser) in perlmutterglänzenden Blättchen. Leicht ...ich in heißem Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Tauscht ...en Silbersalze nur ein Bromatom aus, beim Kochen mit Wasser und Ag_2O werden ...r beide Bromatome eleminirt. — $[C_{23}H_{26}(C_2H_4.Br)N_2O_4.Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelber, flockiger ...derschlag, der bald krystallinisch wird.

Vinylbrucin $C_{23}H_{26}(C_2H_3)N_2O_4(OH)$. *Bildung.* Beim Kochen von Brucinbrom...yliumbromid mit Wasser und Silberoxyd (SCHAD). — Undeutlich krystallinischer Fir.... Reagirt stark alkalisch. — $(C_{25}H_{29}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. Hellcitronengelber Niederschlag. — ... $H_{29}N_2O_4.HSO_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle.

Brombrucin $C_{23}H_{25}BrN_2O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Brucin...fat in wässrigem Alkohol mit Brom (LAURENT, *J.* 1847/48, 629). — Kleine, bräunliche ...deln. Röthet sich nicht mit Salpetersäure.

Dinitrobrucin $C_{23}H_{24}N_4O_8 = C_{23}H_{24}(NO_2)_2N_2O_4$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln ... conc. Salpetersäure in eine kochende Lösung von Brucin in absolutem Alkohol (CLAUS, ...HRE, *B.* 14, 766). — Zinnoberrothes, sammetglänzendes, amorphes Pulver. Leicht lös...h in Wasser und Säuren, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch ...sen sehr leicht verändert. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure in Kako...elin, CO_2, Oxalsäure und Methylnitrit. Auch mit Vitriolöl entsteht Kakothelin. Wird ...n Reduktionsmitteln ($SnCl_2$, Schwefelammonium, Zinkstaub und Essigsäure) in ein ...rbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das sich aber an der Luft äußerst leicht oxy...rt und bräunt. — $(C_{23}H_{24}N_4O_8.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Kakothelin $C_{20}H_{22}N_4O_9 + H_2O = C_{20}H_{20}(NO_2)_2N_2O_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Er...rmen von wasserfreiem Brucin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (STECKER, *A.* 91, ...6; vrgl. LAURENT, *J.* 1847/48, 631; ROSENGARTEN, *A.* 65, 111). — Orangegelbe Blätt...chen (aus wässriger Salzsäure). Leicht löslich in Alkalien und Barytwasser. Verbindet sich mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Säuren werden schon durch Wasser ...ersetzt. Liefert mit salzsaurer Zinnchlorürlösung zunächst ein sehr unbeständiges violettes Reduktionsprodukt und dann, beim Erwärmen, farblose oder schwach gelbliche Körper (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 770). — $(C_{20}H_{22}N_4O_9)_2.BaO + 7H_2O$. Braunes, amorphes Pulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_{20}H_{22}N_4O_9.HCl)_2.PtCl_4$. Voluminöse, gelbe Nadeln.

64. Thalictrin. *Vorkommen.* In Thalictrum macrocarpum (DOASSANS, *Bl.* 34, 85). — Krystalle. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; unlöslich in Wasser. Wirkt wie Akonitin, aber viel weniger giftig.

65. Taxin. *Vorkommen.* In den Samen und Blättern von Taxus baccata *L.* (LUCAS, *J.* 1856, 550). — *Darstellung.* Die Pflanzentheile werden mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung mit säurehaltigem Wasser geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit NH_3 gefällt (MARMÉ, *Bl.* 26, 417). — Krystallinisch. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol; unlöslich in Ligroïn. Schmelzp.: 80°. Liefert amorphe Salze.

66. Theobromin (Dimethylxanthin) $C_7H_8N_4O_2 = \frac{(CH_3)N.CH : C.N(CH_3)}{CO.NH.C : N}\rangle CO$.

Vorkommen. In den Cacaobohnen, den Samen von Theobroma Cacao *L.* (Central-Amerika) (WOSKRESENSKY, *A.* 41, 125). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Xanthinblei mit Mythyljodid auf 100° (E. FISCHER, *B.* 15, 454). $Pb.C_5H_2N_4O_2 + 2CH_3J = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2 + PbJ_2$. — *Darstellung.* Die gepressten (entölten) Cacaobohnen werden mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H_2SO_4 entbleit und

A. 61, 340; ROCHLEDER, A. 79, 124; — gegen elektrolytischen Sa

Quantitative Bestimmung des Theobromins. Die Cacaol mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit ammoniakalischer Bleizucl Filtrat mit Natronlauge versetzt und bis auf 50 ccm eingedampft. H_2SO_4 an und fällt die filtrirte Lösung mit phosphorwolframsaurem Na wolframat, 60—80 g Natriumphosphat, 500 ccm salpetersäurehaltig wärmt, lässt einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht den Niederschlag Schwefelsäure und zerlegt ihn dann durch Baryt. Die Lösung wir dann durch etwas $BaCO_3$) von Baryt befreit, eingedampft und der Durch Glühen bestimmt man die im Rückstande befindliche Men *Fr.* 18, 346). Die (bei 100°) getrockneten Cacaobohnen halten 1,34 0,42—1,11% Theobromin (WOLFRAM). TROJANOWSKY (*J.* 1877 Bohnen 1,2—4,6%; DRAGENDORFF in den Schalen 0,3% Theobron

Salze: GLASSON. — $C_7H_8N_4O_2.HCl$. Krystalle. Verliert bei $(C_7H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Goldgelbe, monokline Prismen (G.; Kı $HJ.J_3$. Schwarzbraune, glänzende Prismen. Wird durch Wasser sofort *J. pr.* [2] 3, 332). — $C_7H_8N_4O_2.HNO_3$. Schiefe, rhombische Säulen. Wird — $C_7H_8N_4O_2.HNO_3.AgNO_3$. Silberglänzende Nadeln; sehr schwer lösli ristisch). — $Ag.C_7H_7N_4O_2 + xH_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen Theobrominlösung mit $AgNO_3$ (STRECKER, *A.* 118, 170). — Körnig-kryst Wasser. Verliert bei 120—130° das Krystallwasser.

Bromtheobromin $C_7H_7BrN_4O_2$. Schmilzt unter geringer Ze Sublimirt theilweise unzersetzt. Verhält sich wie eine Säure (E.

Apotheobromin $C_6H_5N_3O_5$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Behandeln von Theobromin mit HCl und $KClO_3$ (MALY, ANDRE *Darstellung.* Wie bei Apokaffeïn. — Krystallpulver. Schmelzp.: 1 kaltem Wasser. Entwickelt beim Kochen mit Wasser CO_2. Wird alloxantin reducirt.

Methyltheobromin (Kaffeïn, Theïn) $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O =$

$$\begin{matrix} (CH_3)N.CH : C.N(CH_3) \\ \dot{C}O.N(CH_3).\dot{C} : N \end{matrix} \Big\rangle CO.$$

Vorkommen. In den Kaffeebol LETIER; CAVENTOU, *Berz. Jahresb.* 4, 108); in den Kaffeeblättern 244; CORPUT, *A.* 93, 127). Im Thee (JOBST, *A.* 25, 63; MULD der Guarana (brasilianisches Nahrungsmittel aus den Früchten der reitet) (BERTHEMOT, DECHASTELUS, *A.* 36, 90). Im Paraguayth von Ilex paraguayensis (STENHOUSE, *A.* 45, 368; 46, 228). In Samen des Kolabaumes (Cola acuminata *R. Br.*) (ATTFIELD, *J.*
dung. Beim Behandeln von Theobrominsilber mit Methyljodid

—2,3 Thle., Alkohol (absoluter) —0,61 Thle.; Aether (absoluter) —0,044 Thle.; CS_2 Thle.; $CHCl_3$ —12,97 Thle. wasserfreies Kaffeïn. Bei Siedehitze lösen je 100 Thle.: ...hol (absoluter) —3,12 Thle.; Aether (absoluter) —0,36 Thle.; CS_2 —0,454 Thle.; $CHCl_3$ ...02 Thle. wasserfreies Kaffeïn. 100 Thle. Wasser lösen bei 65° 45,5 Thle. wasserfreies ...n (COMMAILLE, *B.* 8, 1591). Bei der Einwirkung von Chlor auf, in Wasser ver...s, Kaffeïn entsteht zuerst Chlorkaffeïn, dann erfolgt Spaltung in Dimethylalloxan Methylharnstoff. Das Dimethylalloxan zerfällt dann weiter in Chlorcyan, Methyl... Amalinsäure und Cholestrophan. Aehnlich wirkt Salpetersäure. Mit Brom liefert ...n zunächst ein unbeständiges, orangerothes, amorphes Additionsprodukt $C_8H_{10}N_4O_2$. das mit Kali Kaffeïn regenerirt (MALY, HINTEREGGER, *M.* 3, 85). Erhitzt man ...n mit (3 At.) Brom und (20 Thln.) Wasser auf 100°, so entstehen Bromkaffeïn, Amä...ure und Cholestrophan. Bei Anwendung von 4 At. Brom erhält man Bromkaffeïn, ...ylamin und Cholestrophan, und bei 6 At. Brom fehlt das Bromkaffeïn ganz (MALY, ...REGGER). Mit Chromsäuregemisch entstehen Cholestrophan, CO_2 und Methylamin. $...N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_6H_6N_2O_3 + 2CO_2 + NH_2(CH_3) + NH_3$ (MALY, HINTER...ER, *M.* 1, 138). Beim Kochen mit Baryt (oder alkoholischem Kali) zerfällt Kaffeïn ...chst in CO_2 und Kaffeïdin und dann in CO_2, NH_3, Methylamin, Ameisensäure und ...osin. Concentrirte Salzsäure ist bei 200° ohne Wirkung; bei 240—250° entstehen NH_4Cl, Methylamin u. a. Körper (SCHMIDT, *B.* 14, 813). Schwache Base, die ... werden durch Wasser zerlegt. — Schmeckt schwach bitter. Giftig; 0,4—0,5 g ...n Katzen in $^1/_2$—2 Stunden (STRAUCH, *J.* 1867, 808). Künstliche Respiration macht Gift unschädlich (AUBERT, *J.* 1872, 805).

Reaktionen auf Kaffeïn. Kaffeïn hinterlässt beim Abdampfen mit con. Salpeter...re einen gelben Fleck von Amalinsäure, der sich in Ammoniak mit Purpurfarbe löst ...rexidprobe) (ROCHLEDER, *A.* 69, 120). Kaffeïn, mit etwas Chlorwasser verdampft, verlässt einen purpurrothen Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen goldgelb, mit NH_3 wieder roth wird (SCHWARZENBACH, *J.* 1861, 871).

Quantitative Bestimmung des Kaffeïns (WEYRICH, *Fr.* 12, 104). Man kocht zu analysirende Substanz wiederholt mit Wasser aus, verdunstet den wässrigen Aus... zum Syrup, giebt dann Magnesia bis zur alkalischen Reaktion hinzu, verdunstet im ...sserbade zur Trockne und zieht mit $CHCl_3$ aus (MULDER; WEYRICH). Ebenso ver...rt MARKOWNIKOW (*Ж.* 8, 226), nur zieht er die trockne Masse mit kochendem Benzol ...s. Die Lösung des Kaffeïns wird verdunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und ...ogen. Er muss sich völlig klar in Wasser lösen. Sind Fetttheile beigemengt, so kocht ...n das Kaffeïn wiederholt mit Wasser aus, verdunstet die wässrige Lösung zur Trockne ...d wägt (COMMAILLE, *Bl.* 25, 261). — MARKOWNIKOW fand im Thee 2,08—2,44% Kaffeïn. ...e Güte des Thees (sein Wohlgeschmack) hängt nicht vom Kaffeïn ab. — STENHOUSE ... 102, 126) fand in den Kaffeebohnen 0,8—1,0%; in getrockneten Kaffeeblättern 1,26%; ... Paraguaythee 1,2%, in der Guarana 5,07% Kaffeïn. Die rohen Kaffeebohnen halten ...—1% (GRAHAM, STENHOUSE, CAMPBELL, *J.* 1856, 815), 0,71—0,85% (AUBERT, *J.* ...72, 805) Kaffeïn. Beim Rösten des Kaffees entweicht nur wenig Kaffeïn, denn dunkel ...östeter Kaffee enthält 0,93% Kaffeïn. (Aus stark gebrannten Bohnen wird das Kaffeïn ...chter ausgezogen als aus schwach gebrannten) (AUBERT).

Salze: E. SCHMIDT, *B.* 14, 814. — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl$. Monokline Krystalle (HERZOG, *A.* ...6, 344; 29, 171). Hält $2H_2O$. Hinterlässt bei 100° reines Kaffeïn (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.2HCl$. Wasserfreies Kaffeïn absorbirt 2 Mol. Salzsäuregas (MULDER, *Berz. Jahresb.* 17, 302). — $C_8H_{10}N_4O_2.HgCl_2$. Nadeln; sehr löslich in Wasser und Alkohol (NICHOLSON, *A.* 62, 78; HINTERBERGER, *A.* 82, 316). — $(C_8H_{10}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, orangefarbene Krystalle (STENHOUSE, *A.* 46, 229); löslich in 20 Thln. kalten Wassers und in 50 Thln. kalten Alkohols (STAHLSCHMIDT, *J.* 1861, 773). — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3$. Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol) (NICHOLSON). — $C_8H_{10}N_4O_2.HBr + 2H_2O$. Krystalle (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HJ$ und $C_8H_{10}N_4O_2.2HJ$ sind sehr zersetzlich (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HJ.J_2 + 1^1/_2H_2O$. Lange, metallgrüne Prismen; äufserst leicht löslich in Weingeist (TILDEN, *Z.* 1865, 455). — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.ClJ$. Prismen (TILDEN, *Z.* 1866, 350). — $C_8H_{10}N_4O_2.HNO_3 + 2H_2O$. Dicke Nadeln (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.AgNO_3$. Krystalle; schwer löslich in kaltem Wasser (NICHOLSON). — $C_8H_{10}N_4O_2.H_2SO_4$. Nadeln; krystallisirt auch zuweilen mit $1H_2O$ (SCH.).

Acetat $C_8H_{10}N_4O_2.(C_2H_4O_2)_2$. Nadeln (SCH.). — Butyrat $C_8H_{10}N_4O_2.C_4H_8O_2$. Kurze Nadeln (SCH.). — Isovalerianat $C_8H_{10}N_4O_2.C_5H_{10}O_2$. Fettglänzende Nadeln (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.Hg(CN)_2$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (KOHL, SWOBODA, *A.* 83, 341). — Kaffeesaures Kaffeïn $C_8H_{10}N_4O_2.C_9H_8O_4 + 2H_2O$. Kurze Nadeln (HLASIWETZ, *A.* 142, 226).

Methylkaffeïn. Das Jodid $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3J$ entsteht leicht aus Kaffeïn und CH_3J (TILDEN, *Z.* 1865, 456). Es bildet grofse Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser lösen und weniger in Alkohol. — $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3J.J_2$.

Aethylkaffeïn. Beim Erhitzen von Kaffeïn mit Aethyljodid auf 120° entsteht Superjodid des Aethylkaffeïns $C_8H_{10}N_4O_2.C_2H_5J.J_2$ (TILDEN). Es bildet glänzende Blätter. — $(C_8H_{10}N_4O_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.

Chlorkaffeïn $C_8H_9ClN_4O_2$. *Darstellung.* Man leitet Chlor durch in Wasser vertheiltes Kaffeïn (ROCHLEDER, *J.* 1850, 435). — Nadeln (aus Alkohol).

Bromkaffeïn $C_8H_9BrN_4O_2$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 10 g getrocknetes Kaffeïn in 50 g kalten Brom ein, erhitzt nach 12 Stunden die Masse auf 100 und schließlich auf ... entfärbt durch SO_2, löst in conc. Salzsäure und fällt mit Wasser (E. FISCHER, *B.* 14, 637). Mikroskopische Nadeln (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 614). Schmelzp.: 206° (F.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heißer Essigsäure und Salzsäure ... löslich in Ligroïn, leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether (MALY, HINTEREGGER, *M.* ... Leicht löslich in NH_3 (Unterschied von Amalinsäure). Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° Amidokaffeïn; beim Kochen mit alkoholischem Kali ... Aethoxykaffeïn gebildet. Wird beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser nicht verändert, beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser wird aber sehr leicht Kaffeïn regenerirt ...

Nitrokaffeïn $C_8H_9N_5O_4 = C_8H_9(NO_2)N_4O_2$. *Darstellung.* Durch Abdampfen von Kaffeïn mit conc. Salpetersäure (SCHULTZEN). — Das von STENHOUSE (*A.* 46, 229) dargestellte Nitrokaffeïn ist Cholestrophan (Dimethylparabansäure) (ROCHLEDER, *A.* ...

Amidokaffeïn $C_8H_{11}N_5O_2 = C_8H_9(NH_2)N_4O_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Bromkaffeïn mit alkoholischem Ammoniak auf 130° (E. FISCHER, *B.* 14, 639). — Feine Krystalle. Schmilzt und destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol ... sich leicht in conc. Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt.

Hydroxykaffeïn $C_8H_{10}N_4O_3 = CO\langle{N(CH_3).C(OH):C.N(CH_3) \atop N(CH_3).C:N——CO}\rangle$. *Bildung.* ... kaffeïn zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in $C_2H_5.Cl$ und Hydroxykaffeïn (F.). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 350° und destillirt zum Theil unzersetzt. ... löslich in Wasser. Wird von Salpetersäure und Brom schon in der Kälte zersetzt ... mit Chlorwasser dieselbe Reaktion (Amalinsäure) wie Kaffeïn. Verbindet sich leicht ...

Bromid $C_8H_{10}N_4O_3.Br_2$. Entsteht durch Zusammenbringen von trocknem ... kaffeïn mit trocknem Brom (F.). — Feste, rothe Masse. Sehr unbeständig. ... Alkohol Diäthoxyhydrokaffeïn.

Aethoxykaffeïn $C_{10}H_{14}N_4O_3 = C_8H_9(OC_2H_5)N_4O_2$. *Darstellung.* Man kocht Bromkaffeïn mit 2 Thln. KOH und 10 Thln. Alkohol (FISCHER). — Krystalle. Schmelzp. ... Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in heißem Alkohol. Unlöslich in ... Unzersetzt löslich in verdünnter, kalter Salzsäure; beim Erwärmen tritt Spaltung in C_2H_5Cl und Hydroxykaffeïn ein.

Dimethoxyhydrokaffeïn $C_{10}H_{16}N_4O_5 = CO\langle{N(CH_3).C(OH)(OCH_3).C(OC... \atop N(CH_3).C:N.CO——N(C...}\rangle$ ... *dung.* Beim Uebergießen von Hydroxykaffeïnbromid mit Holzgeist (F.). — ... Schmelzp.: 178—179°. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Methylamin ... und Apokaffeïn.

Diäthoxyhydrokaffeïn $C_{12}H_{20}N_4O_5 = C_8H_9(OH)N_4O_2(OC_2H_5)_2$. *Bildu*ng ... Uebergießen von Hydroxykaffeïnbromid mit der zehnfachen Menge kalten Alkohols ... — *Darstellung.* Man suspendirt 10 Thle. Hydroxykaffeïn in 50 Thln. absolutem ... kühlt stark ab und fügt 12—15 Thle. Brom hinzu (FISCHER, *B.* 14, 1906). — Pr... heißem Wasser). Schmilzt bei 195—205° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich ... und Aether, leicht in heißem Alkohol und in Alkalien. Verhält sich gegen ... Methylverbindung.

Apokaffeïn $C_7H_7N_3O_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kaffeïn mit HCl ... bei 50° (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 100). $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O + O_2 = C$... $CH_3.NH_2$. Bei raschem Verdampfen von (2 g) Diäthoxyhydrokaffeïn mit (5 g ... (von 35%) im Wasserbade (FISCHER, *B.* 14, 642). — *Darstellung.* Man ... Kaffeïn mit HCl (spec. Gew. = 1,06) und trägt $KClO_3$ ein, doch so, daß die Temperatur nicht über 50° steigt. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser versetzt. Hierbei scheidet sich Apokaffeïn aus (MALY, ANDREASCH). Scheidet sich aus concentrirten, heißen Lösungen als Harz ab, das langsam krystallinisch erstarrt; krystallisirt aus verdünnter wässriger Lösung allmählich in Prismen. ... 144—145° (M., H.); 147—148° (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich ... Alkohol und noch leichter in Aether. Löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Be... durch Alkalien sehr leicht zersetzt; entwickelt beim Kochen mit Wasser CO_2, Hypokaffeïn und Kaffursäure (F.). Zerfällt bei mehrstündigem Kochen ... glatt in CO_2 und Kaffursäure (M., H.).

Hypokaffeïn $C_6H_7N_3O_3$. *Bildung.* Siehe Apokaffeïn. — Krystalle.

rflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Sehr leicht löslich in asser. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Zerfällt beim Kochen mit Baryt- : in CO_2 und Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ und dann in CO_2, NH_3, Methylamin, Oxal- wenig Mesoxalsäure (?). Sehr beständig gegen Oxydationsmittel und gegen HJ. sich mit Basen. — Das **Baryumsalz** ist in Wasser äußerst leicht, in Alkohol sehr ch. — Das **Silbersalz** bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Tafeln.

lin $C_5H_9N_3O_2 = \frac{CH_3.NH.C:N}{OH.CH.N(CH_3)} > CO$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen :affeïn mit Barytwasser oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150°. Wird am erhalten durch zweistündiges Erwärmen von Hypokaffeïn mit einer conc. Lösung sig (FISCHER, *B.* 14, 1907). $C_6H_7N_3O_3 + H_2O = C_5H_9N_3O_2 + CO_2$. — Lange us Wasser). Schmelzp.: 194—196°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer . Zersetzt sich beim Abdampfen mit Salzsäure; wird von salpetriger Säure, er Kälte, völlig zerstört. Wird beim Kochen mit conc. Barytwasser sehr lang- t in CO_2, NH_3, Methylamin, Oxalsäure und wenig Mesoxalsäure. Liefert mit egemisch Cholestrophan. $C_5H_9N_3O_2 + O = C_5H_6N_2O_3 + NH_3$. Beim Erwärmen sserstoffsäure und Phosphor wird Methylharnstoff $C_2H_6N_2O$ gebildet. Zerfällt lkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, schon in der Kälte, in Methyl- nd Methyloxaminsäure (E. FISCHER, *B.* 15, 30). $C_5H_9N_3O_2 + O + H_2O = NH_2.$ $H_3) + NH(CH_3).CO.CO_2H$. Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht, in der ethyloxamid. $C_5H_9N_3O_2 + O + H_2O = C_2O_2(NH.CH_3)_2 + CO_2 + NH_3$.

rsäure $C_6H_9N_3O_4 = \frac{OH.C(CO_2H).N(CH_3)}{CH_3.NH.C : N.CO}$. *Bildung.* Siehe Apokaffeïn *B.* 14, 1909). Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Hypo- d wird daraus gewonnen durch Abdampfen zur Trockne und Waschen des Rück- t eiskaltem Wasser. — Scheidet sich beim Stehen der alkoholischen Lösung len, schiefen Tafeln ab, die an der Luft rasch verwittern. Schmilzt unter Auf- bei 210—220°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. der Oxydation mit Chromsäuregemisch **kein** Cholestrophan. Wird von HJ **Hydrokaffursäure** $C_6H_9N_3O_3$ reducirt, die in Nadeln krystallisirt, bei etwa 245° nd sehr unbeständig gegen Oxydationsmittel ist. Kaffursäure zerfällt beim it einer conc. Bleiessiglösung in Mesoxalsäure, Methylamin und Methylharnstoff. $+ 3H_2O = C_3H_4O_6 + CH_3.NH_2 + C_2H_6N_2O$. Kaffursäure ist eine schwache s leicht lösliche **Baryumsalz** wird durch CO_2 zerlegt. — $Ag.C_6H_8N_3O_4$. Tafeln isch).

insäure (Tetramethylalloxantin) $C_{12}H_{14}N_4O_8 = CO\langle\frac{N(CH_3).CO}{N(CH_3).CO}\rangle C(OH).$ $\frac{O.N(CH_3)}{O.N(CH_3)}\rangle CO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Kaffeïn oder Theobromin oder Salpetersäure (ROCHLEDER, *A.* 71, 1). $2C_8H_{10}N_4O_2 + 6Cl + 3H_2O$ $_4O_7 + 2CN.Cl + 2NH_2.CH_3 + 4HCl$. Bei der Reduktion von Dimethylalloxan (E. FISCHER, *B.* 14, 1912). — *Darstellung.* Man trägt in eine 50° warme Lösung 1. Kaffeïn in 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 45 Thln. Wasser allmählich ClO_3 ein. Die klare Lösung (von Dimethylalloxan) wird mit dem gleichen Volumen lünnt, das freie Chlor durch SO_2 zerstört und dann durch H_2S Amalinsäure ausge- krystallisirt diese aus kochendem Wasser um (FISCHER). — Dem Alloxantin ähn- talle. Fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, wenig löslich Wasser. Bringt auf der Haut eben solche rothe, übelriechende Flecke hervor ntin. Giebt mit Kali, Natron und Baryt dunkel veilchenblaue Verbindungen. gas färbt Amalinsäure allmählich auch dunkelviolett, und die entstandene Ver- **Murexoïn**) löst sich dann mit purpurrother (Murexid-) Farbe in Wasser. i mehrstündigem Kochen mit Wasser in CO_2 und Dimethyloxamid (MALY, H, *M.* 3, 106). $C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2O + O_3 = 4CO_2 + 2C_2O_2(NH.CH_3)_2$. Mit Eisen- NH_3 entsteht eine indigblaue Lösung. Reducirt Silberlösung. Liefert bei der mit verd. Salpetersäure Dimethylalloxan und mit Chlorwasser Cholestrophan arabansäure). Wird von H_2S, in der Wärme, zu **Dimethyldialursäure** reducirt, die schon an der Luft wieder in Amalinsäure übergeht (MALY, ANDRE- it Dimethylalloxan verbindet sich diese Dimethyldialursäure zu Amalinsäure. niumdisulfit entsteht ein Körper $C_{12}H_{15}N_5O_6$ (?). Amalinsäure verbindet sich mid zu Cyamidoamalinsäure. Amalinsäure reagirt schwach sauer.

xoïn (Tetramethylmurexid?) $C_{12}H_{16}N_6O_6 = C_8(CH_3)_4N_5O_6.NH_4$ (?). *Dar-* Man setzt trockne Amalinsäure den Dämpfen von Ammoniakgas und Luft aus (ROCH-

LEDER, *J.* 1850, 436). — Zinnoberrothe, vierseitige Prismen, an denen zwei Fläche Licht mit goldgelber Farbe reflektiren. Löslich in Weingeist und Wasser. Die wi Lösung ist tief purpurroth gefärbt und wird auf Zusatz von Kali, oder auch beim dampfen, farblos.

Verbindung $C_{12}H_{15}N_5O_8$ (?). *Bildung.* Beim Stehenlassen einer mit übersch concentrirter Ammoniumdisulfitlösung versetzten Amalinsäurelösung (ROCHLEDER, SCH *J.* 1854, 503). — Farblose, seideglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in den ge lichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren.

Cyamidoamalinsäure $C_{13}H_{14}N_6O_7$. *Bildung.* Durch Aufkochen einer Lösu 4 g Amalinsäure und 2 g Cyanamid in 100 ccm Wasser (ANDREASCH, *M.* 3. $C_{12}H_{14}N_4O_8 + CN.NH_2 = C_{13}H_{14}N_6O_7 + H_2O$. — Kurze, stark glänzende Nadeln Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, z reichlich in kochendem. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung purpu Dämpfe. Langsam löslich in NH_3, viel leichter in Natronlauge; löslich in Mineral Die alkalischen Lösungen reduciren Silberlösung, namentlich in der Wärme. Z sich beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Oxalsäure.

Kaffeïdin $C_7H_{12}N_4O$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, NH_3 und Methylami Kochen von Caffeïn mit gesättigtem Barytwasser (STRECKER, *A.* 123, 360). C_8H $+ H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2$. — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Kaffeïn mit 10 Th tallisirtem Barythydrat (SCHMIDT, *B.* 14, 816), entfernt den Baryt durch Schwefelsäure dunstet. Das ausgeschiedene Kaffeïdinsulfat wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (SCH *Z.* 1867, 616). — Oelig. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, und Weingeist, wenig in Aether. Liefert bei der Oxydation Methylamin. Wird vo schon in der Kälte, oxydirt. Zerfällt bei mehrtägigem Kochen mit Barytlösung in amin, CO_2, NH_3, Ameisensäure und Sarkosin (SCHULTZEN; STRECKER, ROSEN *A.* 157, 1). $C_7H_{12}N_4O + 5H_2O = CO_2 + NH_3 + 2NH_2(CH_3) + CH_2O_2 + C_3H_7N$

Salze: E. SCHMIDT. — $C_7H_{12}N_4O.HCl$. Leichte lösliche Nadeln. — $(C_7H_{12}N$ $PtCl_4 + 2H_2O$ und $+ 4H_2O$. Große, orangegelbe Nadeln. — $C_7H_{12}N_4O.H_2SO_4$. Lang leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist (ST.). Hält zuweilen $1H_2O$ (SCH.).

Aethylkaffeïdin. Das Jodür $C_7H_{11}(C_2H_5)N_4O.HJ$ entsteht leicht aus Kaffe C_2H_5J. Es krystallisirt in feinen Nadeln (E. SCHMIDT). Das freie Aethylkaffe bindet sich mit $C_2H_5.J$.

Aethyltheobromin $C_9H_{12}N_4O_2 = C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2$. *Bildung.* Aus The silber und Aethyljodid (PHILIPS, *B.* 9, 1308). — Kleine Krystalle; ziemlich leic in heißem Wasser. Schmilzt oberhalb 270°. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit Ch und NH_3 dieselbe Reaktion wie Kaffeïn. Schwache Base. — $Ag.C_9H_{11}N_4O_2$. Nie

67. Alkaloïde der **Veratrumarten.**

a. Alkaloïde im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla) (WRIGHT, L 33, 338).

1. **Cevadin** $C_{32}H_{49}NO_9$. (Ist das bisher Veratrin genannte Alkaloïd von M 95, 200; SCHMIDT, KÖPPEN, *A.* 185, 224; WEIGELIN, *Chem. Centralbl.* 1872. *Darstellung.* 100 Thle. Sabadillsamen werden mit 1 Thl. Weinsäure und Alkohol a der alkoholische Auszug concentrirt, durch Zusatz von Wasser von einem Harz befreit mit Soda und Aether behandelt. Die Aetherlösung wird mit wässriger Weinsäure gesch die saure Flüssigkeit wieder mit Soda und Aether behandelt. Man vermischt nun d lösung mit Ligroïn und lässt das Gemisch an der Luft verdunsten. Hierbei scheide ein Syrup ab und dann Krystalle von Cevadin, welche man absaugt und aus Alkoho tallisirt. Der Syrup besteht wesentlich aus Veratrin und Cevadillin (WRIGHT, LUFF). aus 10 k Samen: 60—70 g Alkaloïde, aus denen 8—9 g reines Cevadin, 5—6 g Ve 2—3 g rohes Cevadillin isolirt werden konnten. — Nadeln oder compakte Krys Alkohol). Schmelzp.: 205° (SCHMIDT, KÖPPEN). Scheidet sich aus ätherisch firnissartig ab. Die Krystalle verwittern rasch an der Luft und werden undu Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Inaktiv (*J.* 1861, 49). Löst sich in warmer, concentrirter Salzsäure mit tief dunkelviole (MERCK), die beim Kochen intensiv roth wird (TRAPP, *J.* 1862, 376). Färbt Uebergießen mit Vitriolöl gelb und dann karminroth (s. Veratrin). Zerreibt m din mit der 2—4-fachen Menge Zucker und setzt einige Tropfen Vitriolöl hin scheint nach einiger Zeit, in Folge von Wasseranziehung, eine dunkelgrüne tiefblaue Färbung (charakteristisch) (WEPPEN, *Fr.* 13, 454). Zerfällt beim mit alkoholischem Kali in Methylcrotonsäure und Cevin. Reagirt alkalisch; sind, bis auf das Golddoppelsalz, amorph. — Sehr giftig; kleine Mengen wirke brechenerregend. Die kleinste Menge in die Nase gebracht bewirkt heftiges Ni

Salze: MERK; SCHMIDT, KÖPPEN. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl$. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl.Hg$

inischer Niederschlag; ziemlich löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. Zersetzt i theilweise beim Waschen mit Wasser. — $(C_{32}H_{49}NO_9.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber derschlag; wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl.AuCl_3$. Gelbe deln (aus Alkohol). — $C_{32}H_{49}NO_9.HJ.J_2$. Amorph, rothbraun. Löslich in Alkohol, unlich in Wasser und Benzol (BAUER, *J.* 1874, 861). — $(C_{32}H_{49}NO_9)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). orph.

Benzoylcevadin $C_{39}H_{53}NO_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O = C_{32}H_{48}(C_7H_5O)NO_9$. *Darstellung.* Aus vadin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (WRIGHT, LUFF). — Braune, körnige Krystalle (aus ther). Schmelzp.: 170—180°. — $C_{39}H_{53}NO_{10}.HCl.AuCl_3$.

Cevin $C_{27}H_{43}NO_8$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylcrotonsäure, beim Kochen n Cevadin mit alkoholischem Natron (WRIGHT, LUFF). $C_{32}H_{49}NO_9 + H_2O = C_5H_8O_2$ $C_{27}H_{43}NO_8$. — Amberfarbener Firniss. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol d Fuselöl, wenig in Aether. Die Salze sind amorph. — $C_{27}H_{43}NO_8.HJ.HgJ_2$ (bei 100°). ederschlag.

2. **Veratrin** $C_{37}H_{53}NO_{11}$. *Darstellung.* Der bei der Darstellung von Cevadin erhaltene rup hinterlässt beim Behandeln mit Aether Cevadillin, während Veratrin in Lösung geht. an reinigt dasselbe durch Lösen in verd. Schwefelsäure, Fällen mit NH_3, Uebergießen des ederschlages mit verd. Salpetersäure und Zerlegen des unlöslichen Nitrates mit Soda und ther (WRIGHT, LUFF; vrgl. COUERBE, *A.* 9, 108). — Firniss. Schmelzp.: 180°. Zerfällt im Erhitzen mit alkoholischem Natron in Veratrinsäure und Verin. Löst sich in triolöl mit gelber Farbe, die ebenso wie beim Cevadin, tiefroth wird; nur fluorescirt e Lösung nicht dunkelgrün, wie bei Cevadin. Liefert krystallisirte Salze. Das salzure Salz bildet undeutliche Krystalle; das Nitrat ist fast unlöslich in siedendem Wasser.
$C_{37}H_{53}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Gelber, gelatinöser Niederschlag, der hornartig eintrocknet. — $_7H_{53}NO_{11}.H_2SO_4 + 10H_2O$ (?). Sehr feine Nadeln, die beim Trocknen eine hornartige Masse lden.

Verin $C_{28}H_{45}NO_8$. *Bildung.* Entsteht, neben Veratrinsäure, beim Kochen von eratrin mit alkoholischem Natron (W., L.). $C_{37}H_{53}NO_{11} + H_2O = C_7H_4(CH_3)_2O_4 +$ $_{28}H_{45}NO_8$. — Amberfarbener Firniss. Erweicht bei 95°, wird dann zähe und bei 130° llig flüssig. Gleicht ganz dem Cevin. Bildet amorphe Salze.

3. **Cevadillin** $C_{34}H_{53}NO_8$. *Darstellung.* Das unlöslich abgeschiedene Cevadillin (s. Darllung von Veratrin) wird in Weinsäure gelöst, die Lösung mit Soda gefällt und mit Aether schüttelt, wobei das Cevadillin zurückbleibt (WRIGHT, LUFF). — Firniss. Fast unlöslich in ether, wenig löslich in kochendem Benzol, leicht in Fuselöl. Liefert beim Erhitzen mit koholischem Natron Methylcrotonsäure (?). — Die Salze $C_{34}H_{53}NO_8.HCl.AuCl_3$ und $_{34}H_{53}NO_8.HJ.HgJ_2$ sind gelatinöse Niederschläge.

b. Alkaloïde in den Wurzeln von Veratrum album (WRIGHT, LUFF, *Soc.*), 405). Die Wurzeln enthalten wesentlich Jervin (vrgl. SIMON, *A.* 24, 214), neben 3 nderen Basen, die sämmtlich kein Nießen bewirken. Daneben halten sie noch eine kleine enge eines Nießen bewirkenden Alkaloïds (Cevadin ?).

1. **Jervin** $C_{26}H_{43}NO_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Die getrockneten Wurzeln werden mit /₂ %) Weinsäure und Alkohol ausgezogen, wobei der alkoholische Auszug immer wieder auf ische Wurzeln gegossen wird, um eine möglichst conc. Lösung zu erzielen. Dann wird der uszug abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und die filtrirte Lösung mit Natron nd Aether behandelt, wobei Pseudojervin ungelöst zurück bleibt. Die Aetherlösung schüttelt an mit Weinsäure und behandelt die saure Flüssigkeit mit Natron und wenig Aether wodurch eratralbin, gemengt mit Jervin und etwas Pseudojervin und Rubijervin, unlöslich abeschieden wird. Aus der Aetherlösung krystallisirt nun, bei freiwilligem Verdunsten, Jervin, emengt mit Rubijervin. Dasselbe wird mit verd. Schwefelsäure digerirt und das unlösliche Sulfat urch Soda zerlegt. Im Filtrat von Jervinsulfat befindet sich Rubijervin. — Krystalle (aus lkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 231—237°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in lkohol (WILL, *A.* 35, 116). Sehr schwer löslich in Aether; löst sich, bei Gegenwart von en anderen, amorphen Basen, sehr viel leichter in Aether. Löst sich in kaltem Vitriol-l mit gelber Farbe; durch Wasseranziehung geht die Färbung in braun, olivengrün und maragdgrün über. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. — Die alze (mit HCl, HNO_3, H_2SO_4) sind sehr schwer löslich, selbst in kochendem Wasser. — $(C_{26}H_{37}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgeber, flockiger Niederschlag (WILL). — $C_{26}H_{37}NO_3.HCl.AuCl_3$. rystallinischer Niederschlag.

2. **Rubijervin** $C_{26}H_{43}NO_2$. *Darstellung.* Das Filtrat vom Jervinsulfat wird mit Soda efällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 236° (cor.). öst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Wasseranziehung bräunch-blutroth und zuletzt purpurbraun. Das salzsaure und schwefelsaure Salz krystallisiren

und lösen sich leicht in Wasser. — $C_{26}H_{43}NO_2$.HCl.$AuCl_3$. Gelber, undeutlich krystallinischer unlöslischer Niederschlag.

3. **Pseudojervin** $C_{29}H_{43}NO_7$. *Darstellung.* Das ausgeschiedene Pseudojervin wird durch Auflösen in warmer, stark verdünnter Schwefelsäure von einem Gehalte an Jervin befreit, durch Soda in Freiheit gesetzt, an HCl gebunden und das schwerlösliche salzsaure Salz durch Soda zerlegt. — Krystalle, sehr ähnlich dem Jervin. Schmilzt bei 299° unter Bräunung. Giebt mit H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Jervin. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Sehr schwer löslich in Aether. — Das salzsaure Salz $C_{29}H_{43}NO_7$.HCl $+ 2H_2O$ krystallisirt; ist wenig löslich selbst in heißem Wasser, leichter in schwach säurehaltigem. — Das Sulfat krystallisirt; löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $C_{29}H_{43}NO_7$.HCl.$AuCl_3$.

4. **Veratralbin** $C_{28}H_{43}NO_5$ (?). *Darstellung.* Das rohe Veratralbin (s. Darstellung von Jervin) wird mit warmer verdünnter Schwefelsäure behandelt, nach dem Erkalten das Jervinsulfat abfiltrirt, das Filtrat mit Natron gefällt und der Niederschlag in heißem Alkohol gelöst. Beim Stehen der Lösung scheidet sich etwas Pseudojervin aus, gelöst bleibt Veratralbin. Firnissartig. Giebt mit Vitriolöl dieselbe Färbung und stark grün fluorescirende Lösung wie Cevadin. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Die Salze amorph.

c. Alkaloïde in den Wurzeln von Veratrum viride. Die Wurzeln enthalten Jervin, Pseudojervin, Cevadin, sehr wenig Rubijervin und nur Spuren von Veratrin und Veratralbin (WRIGHT, *Soc.* 35, 421).

68. **Vicin** $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$. *Vorkommen.* In den Wickensamen (von Vicia sativa) 0,3% (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 202). — *Darstellung.* Man lässt Wickenpulver Stunden mit verd. Schwefelsäure (20 g H_2SO_4 auf 1 l H_2O) stehen, versetzt dann die abgepresste Lösung mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion, verdampft die filtrirte Flüssigkeit, kocht den Rückstand mit Alkohol (von 85%) aus. — Oder: man erschöpft Wickenpulver mit Salzsäure, neutralisirt mit Kalk und fällt mit $HgCl_2$ und Kalk, so lange noch ein weißer Niederschlag erfolgt. Diesen zersetzt man, nach Zusatz von etwas Baryt, heiß mit H_2S, entfernt den Baryt durch CO_2 und dampft ein. Das auskrystallisirte Vicin wird aus heißem Wasser und Alkohol (von 80—85%) wiederholt umkrystallisirt. — Fächerartige Büschel feiner Nadeln. Verliert erst bei 120° $2H_2O$. 1 Thl. löst sich bei 22,5° in 108 Thln. Wasser; sehr löslich in kaltem Alkohol (von 85%), fast unlöslich in absolutem Alkohol, selbst in der Siedehitze. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, Kalk- oder Barytwasser, wenig in NH_3. Bleibt beim Kochen mit Baryt unverändert. Beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) entsteht Divicin, mit Kalilauge vom spec. Gew. = 1,27 wird aber ein anderer Körper gebildet und gleichzeitig nur wenig NH_3. Beim Schmelzen mit Kali erhält man einen krystallisirten Körper und viel KCN. Vicin löst sich leicht in verd. Salzsäure und Schwefelsäure; kocht man die Lösung, so entstehen Divicin, NH_3 u. a. Körper. In Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) quillt Vicin kleisterartig auf; beim Erwärmen tritt Lösung ein und nach dem Verdampfen hinterbleibt ein Rückstand dessen Ränder tief violett gefärbt sind. Verbindet sich mit Säuren. Giebt mit HgO eine in Wasser unlösliche Verbindung. — $(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21})_4$.11HCl. Wird aus der Lösung von Vicin in überschüssiger Salzsäure, durch Alkohol, in feinen Nadeln gefällt. — $(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21})_3.4H_2SO_4$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol vollständig ausgefällt als feinstrahlig-krystallinische Masse.

Divicin $C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}$. *Bildung.* Beim Kochen von Vicin mit verd. Kalilauge oder besser mit verd. Schwefelsäure (RITTHAUSEN). — *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von Vicin in verd. Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thle. H_2O) ½ Stunde lang im Wasserbade und kühlt dann unter 0° ab. Es scheidet sich Divicinsulfat ab, das man mit der berechneten Menge Baryt zerlegt. Das freie Divicin wird aus Wasser umkrystallisirt. — Flache Prismen, die sich an der Luft bald röthlich oder bräunlichgelb färben. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Verdampfen. Reducirt sofort Silberlösung. Versetzt man die Lösung mit sehr wenig Eisenchlorid und dann mit viel NH_3, so entsteht eine tiefblaue Lösung. Barytwasser giebt keine Färbung. Unzersetzt löslich in kalter Kalilauge (spec. Gew. = 1,1); beim Kochen entweicht NH_3. Beim Schmelzen mit Kali werden NH_3 und KCN gebildet. — $C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}$.$8HNO_3$. Wetzsteinförmige Krystalle; sehr schwer löslich in Wasser (charakteristisch). Dem beim Kochen von Vicin mit verd. H_2SO_4 direkt erhaltenen Divicinsulfat (?) giebt R. die Formel $(C_{22}H_{38}N_{20}O_9)_2(SO_4)_4$. Dasselbe bildet prismatische Krystalle und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen. Gegen $AgNO_3$ und Eisenchlorid verhält sich das Sulfat wie das freie Divicin, aber mit überschüssigem Barytwasser giebt es einen violettblauen, beim Kochen sich entfärbenden Niederschlag. Das aus dem Sulfat abgeschiedene „Divicin" ist daher offenbar bereits ein Zersetzungsprodukt der im Sulfat enthaltenen Base.

nvicin $C_{10}H_{14}N_8O_7 + H_2O$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in kleinen Mengen Wickensamen und scheidet sich aus den syrupartigen Mutterlaugen von der Dardes Vicins aus (RITTHAUSEN). Ist demselben Vicin beigemengt, so behandelt mit verd. H_2SO_4, wobei sich nur das Vicin leicht und schnell löst. — Sehr glänzende, rhombische Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in . Zersetzt sich beim Schmelzen. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. unverändert. Beim Schmelzen mit Kali wird NH_3, aber kein KCN gebildet. :h in kalter, verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Die wässrige Lösung wird)uecksilberoxydnitrat völlig ausgefällt; der Niederschlag ist weiſs und flockig.

Basen mit 1 Atom Stickstoff.

Basen $C_nH_{2n+5}N$.

$C_nH_{2n+5}NO$ s. S. 401.

Basen $C_nH_{2n+3}N$ s. S. 162.

$C_nH_{2n+3}NO$ s. S. 401.
ımin $C_3H_9NO_2$ s. S. 539.
$C_5H_{13}NO$ s. S. 348.
ınalkamin $C_6H_{15}NO$ s. S. 244; **Dulcitamin** s. S. 560.
.rin $C_8H_{19}NO$ s. S. 1932.

CCXXXII. Basen $C_nH_{2n+1}N$.

n C_3H_5N s. S. 791.
nin C_3H_7N s. S. 351.
ımin C_3H_7NO s. S. 540.
.min C_4H_9N s. S. 353.
lamin $C_5H_{11}N$ s. S. 354; **Piperidin** $C_5H_{11}N$ s. S. 1963.
$_{}H_{13}N$ (LADENBURG, *B.* 15, 1148).
ınamin $C_6H_{13}NO$ s. S. 244.
$C_6H_{12}ClNO_2$ und $C_6H_{12}BrNO_2$ s. S. 540.
amin $C_6H_{13}NO_5$ s. S. 1805.
$C_8H_{17}N$ s. S. 1931.
$_{}H_{17}NO$ s. S. 1900.
.methylbrompentenylbromid (Valerylentrimethylaminbromid) $C_8H_{17}NBr_2$ Br.N(CH_3)$_3$.Br. *Bildung.* Aus Valerylenbromid $C_5H_8.Br_2$ und Trimethylamin BURG, *B.* 14, 231, 1342). Tauscht bei doppelten Umsetzungen ein Bromatom aus. t aus der Lösung des Salzes das schwer lösliche Bromojodid $C_8H_{17}BrN.J$, das chter erhält, wenn man das Bromid $C_8H_{17}BrN.Br$ erst mit Ag_2O und dann mit andelt. Aus dem Bromjodid entsteht durch AgCl das Chlorobromid. — ($C_8H_{17}BrN$. .$_4$. Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{17}BrN.Cl.AuCl_3$. Glänzende Blätter, öslich in Wasser.
;onalkamin $C_9H_{19}NO$ s. S. 245.

CCXXXIII. Basen $C_nH_{2n-1}N$.

'odiacetonamin $C_6H_{11}N$ s. S. 246.

Dimethylpiperideïn $C_7H_{13}N$ s. S. 1964.

Tropigenin $C_7H_{13}NO$ s. S. 1900.

Paraconiin $C_8H_{15}N$ s. S. 1933.

Basen $C_8H_{15}NO$. 1. **Tropin** s. S. 1898. 2. **Pseudotropin** s. S. 1901. 3. **Vi acetonamin** s. S. 246.

4. **Aethoxyldiallylamin** (Diallyläthylalkin) $(C_3H_5)_2N.CH_2.CH_2(OH)$. Bil Das salzsaure Salz entsteht aus Diallylamin und Aethylenchlorhydrin CH.Cl.CH (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Flüssig. Siedep.: 197°. Schwer löslich in W Starke Base; das Platin- und Golddoppelsalz sind leicht löslich in Wasser.

Triacetonamin $C_9H_{17}NO$ s. S. 245.

Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N$ s. S. 236.

Curarin $C_{18}H_{35}N$ s. S. 1934.

CCXXXIV. Basen $C_nH_{2n-3}N$.

1. **Pyrrol** $C_4H_5N = \begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}\rangle NH$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation vo kohlen und thierischen Substanzen (Knochen) (RUNGE, *P.* 31, 67; ANDERSON, A 105, 349). Beim Erhitzen von Albumin mit Barythydrat auf 150° (SCHÜTZEN *Bl.* 25, 289). Bei der Destillation von schleimsaurem Ammoniak für sich (SCHWANER 278) oder besser beim Erhitzen mit Glycerin auf 180—200° (GOLDSCHMIDT, Z. 1 $(NH_4)_2.C_6H_8O_8 = C_4H_5N + NH_3 + 2CO_2 + 4H_2O$. Bei der Destillation von zuck Ammoniak (BELL, LAPPER, *B.* 10, 1962). $(NH_4)_2.C_6H_8O_8 = C_4H_5N + 2CO_2 + 4H_2($ Beim Durchleiten von Diäthylamin durch ein schwach rothglühendes Rohr (BE 1868). $NH(C_2H_5)_2 = C_4H_5N + H_6$. Beim Ueberleiten von Aethylallylamin i oxyd bei 400—500° (KOENIGS, *B.* 12, 2344). Bei der Destillation von Glutamin pyroglutaminsaurem Calcium (HAITINGER, *M.* 3, 228). $C_5H_9NO_4 = C_4H_5N$ $2H_2O$. — *Darstellung.* Man destillirt Knochentheer, wäscht das Destillat mit S fraktionnirt dasselbe. Die bei 98—150° übergehenden Antheile werden so lange m erhitzt, als noch NH_3 entweicht, dann destillirt man sie und erhitzt den bei 115—1 den Antheil mit Kalium, so lange dieses noch gelöst wird. Das gebildete Pyrrolk abfiltrirt, rasch mit absolutem Aether gewaschen und durch Wasser zerlegt. Man d Pyrrol mit Wasserdämpfen über und fraktionnirt es (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 70). Siedep.: 126,2° bei 746,5 mm (W., C.); spec. Gew. = 0,9752 bei 12,5°. Rie formartig und hinterher etwas beifsend. Färbt sich an der Luft allmählich dann dunkelbraun. Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, leicht Alkohol und Aether. Löst sich langsam in Säuren; beim Erwärmen mit Säuren tritt sofort Spaltung in NH_3 und Pyrrolroth ein. Liefert bei der mit HNO_3 Oxalsäure. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspahn in I gehalten, färbt sich blassroth und nach einiger Zeit intensiv karminroth (chara Beim Behandeln mit Ag_2O entsteht eine kleine Menge einer in Nadeln su Säure. Verbindet sich mit Salzen, aber nicht mit Säuren. Nur mit Pikri hält man rothe Nadeln eines Salzes, das schon beim Stehen über Schwef Pyrrol verliert (LIUBAWIN, Ж. 14, 7). Kalium erzeugt Pyrrolkalium; diese Methylenchlorid CH_2Cl_2 nicht angegriffen, liefert aber mit Chloroform Iso (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1160). — $K.C_4H_4N$. Kalium löst sich lebha unter Wasserstoffentwickelung und Bildung einer krystallinischen Verbindung, w Wasser in KOH und Pyrrol zerfällt (LIUBAWIN, *B.* 2, 100). Zur Entfernung Pyrrols wäscht man die Kaliumverbindung mit absolutem Aether (BELL, *B.* 11, 180 wirkt nur sehr schwach auf Pyrrol ein. — Kaliumpyrrol absorbirt bei 200° CO_2 u von β-Carbopyrrolsäure; es liefert mit $CHCl_3$ eine chlorhaltige, bei 85° siedende B Bromessigsäure eine besondere Säure (CIAMICIAN). — $4C_4H_5N.3CdCl_2$. Krystallpulv in Wasser, leicht löslich in Salzsäure (ANDERSON, *A.* 105, 356). — $C_4H_5N.2HgCl$ pulver, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (A.).

Methylpyrrol $C_5H_7N = C_4H_4.N.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Dim pyrrolamid, bei der Destillation von schleimsaurem Methylamin (BELL, *B.* 1 Flüssig. Siedep.: 112—113°; spec. Gew. = 0,9203 bei 10°.

Aethylpyrrol $C_6H_9N = C_4H_4.N.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Pyrrolkalium u jodid (LIUBAWIN, *B.* 2, 100). Entsteht, neben **Diäthylcarbopyrrolamid** un dicarbopyrrolamid, bei der Destillation von schleimsaurem **Aethylamin** (BELL 10, 1862). Zuckersaures Aethylamin zerfällt bei der **trocknen Destillation** f

·lamin und Aethylpyrrol (BELL, LAPPER, *B.* 10, 1962). — Farblose Flüssig-
ep.: 131°; spec. Gew. = 0,9042 bei 10°; = 0,8881 bei 18°. Unlöslich in
ischbar mit Alkohol und Aether. Der Dampf färbt einen mit Salzsäure be-
Fichtenspahn intensiv hochroth. Wird von Kalium nicht angegriffen. Liefert
Tetrabromäthylpyrrol. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure langsam in Aethyl-
die Base $C_{16}H_{24}N_2O_2$. Eine alkoholische Aethylpyrrollösung wird durch $HgCl_2$

bromäthylpyrrol $C_4Br_4.N.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Schütteln von Aethyl-
Bromwasser (BELL, *B.* 11, 1812). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:
slich in Wasser. Zersetzt sich oberhalb 100°.
$C_{16}H_{24}N_2O_2$. *Bildung.* Bei langem Kochen von Aethylpyrrol mit Salzsäure
$_6H_9N + 2H_2O = C_{16}H_{24}N_2O_2 + NH_2(C_2H_5)$. — Hellbraunes bis schwarzes,
Pulver. Schmelzp.: 165—170°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in
d Aether. Löst sich in allen Säuren, aufser in Salpetersäure. Das salzsaure
amorphe, blutrothe Blättchen.
ylpyrrol $C_9H_{15}N = C_4H_4.N.C_5H_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Diisoamyl-
lamid, bei der Destillation von schleimsaurem Isoamylamin (BELL, *B.* 10,
Flüssig. Siedep.: 180—184°; spec. Gew. = 0,8786 bei 10°.
ylpyrrol $C_{10}H_9N = C_4H_4.N.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von
rem Anilin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 148) oder von zuckersaurem Anilin
, *B.* 14, 933). — *Darstellung.* Man wäscht das Destillat mit salzsäurehaltigem
krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus schwachem Alkohol um (K.). — Campher-
ende, perlmutterglänzende, dünne Schuppen. Schmelzp.: 62° (K.). Röthet sich
ift. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.
Säuren und Alkalien nicht verändert. — $2C_{10}H_9N.HgCl_2$. Flockiger Niederschlag.
Benzol, etwas löslich in siedendem Wasser, löslich in $CHCl_3$, CS_2 und in siedendem
).
pyrrol $C_{11}H_{11}N = C_4H_4.N.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destilla-
chleimsaurem p-Toluidin (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933). — $2C_{11}H_{11}N.HgCl_2$.
cetyltolylpyrrol $C_{19}H_{19}NO_4 = C_7H_7N.C_4(C_2H_3O)_4$. *Darstellung.* Aus Tolylpyrrol
chlorid (LICHTENSTEIN). — Kleine, strohgelbe Blättchen.
lpyrrol $C_6H_7NO = C_4H_4.N.C_2H_3O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Pyrrol
ureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 1501). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 90°.
rdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird
lilauge leicht verseift. Wird von Kalium nicht angegriffen. Absorbirt
m; die Verbindung $C_6H_7NO.Br_2$ ist flockig, löslich in Alkohol, unlöslich

lurethan $C_7H_9NO_2 = C_4H_4.N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von
m mit einer ätherischen Lösung von Chlorameisenester (CIAMICIAN, DENN-
12, 84). — Flüssig. Siedep.: 180° bei 770 mm. Zerfällt beim Kochen mit
Alkohol, CO_2, Pyrrol und NH_3.
lharnstoff (Pyrrolcarbamid) $C_5H_6N_2O = C_4H_4.N.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim
on Tetrolurethan mit NH_3 auf 100° (CIAMICIAN, DENNSTEDT). — Krystalle.
167°.
lroth $C_{12}H_{14}N_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Pyrrol mit verdünnter
oder Salzsäure (ANDERSON, *A.* 105, 357). $3C_4H_5N + H_2O = C_{12}H_{14}N_2O + NH_3$
RT, *A.* 116, 280). Bei der Fäulniss von Bierhefe (HESSE, *A.* 119, 368). — Hell-
lbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkalien und verdünnten Säuren;
ch in kaltem Alkohol, mehr in kochendem. Liefert bei der trocknen Destil-
ol.

C_5H_7N. 1. **Homopyrrole** $CH_3.C_4H_3.NH$. *Bildung.* Bei der trocknen
der Knochen (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 76) entstehen α- und β-Homo-
MICIAN, *B.* 14, 1054). — *Darstellung.* Zur Trennung der beiden Homopyrrole
sie (durch Behandeln mit Kalium und CO_2) in Homocarbopyrrolsäuren über, trennt
erlegt dann diese Säuren durch Glühen mit Kalk (CIAMICIAN).
mopyrrol entsteht durch Spaltung der α-Homocarbopyrrolsäure. Siedep.:
bei 750 mm (C.).
mopyrrol entsteht durch Spaltung der β-Homocarbopyrrolsäure. Siedep.:
bei 742,7 mm (C.).
Homopyrrole verändern sich rasch an der Luft, werden aber von Säuren
icht verharzt als Pyrrol. Beide liefern mit Kalium Verbindungen C_5H_6NK,
200° direkt CO_2 aufnehmen und mit $CHCl_3$ Chlorpikoline C_6H_6ClN liefern.
Gemisch der beiden Homopyrrole liefert bei der Oxydation (durch $KMnO_4$)

oder CrO_3 und Essigsäure) CO_2, NH_3, H_2O und Essigsäure (CIAMICIAN, M. I. beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen α- und β-Carbopyrrolsäure.

Acetylderivat $C_7H_9NO = C_5H_6.N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Homopyrrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (W., C.). — Dickliche Flüssigkeit stillirt unzersetzt. Erstarrt im Kältegemisch strahlig-krystallinisch und schmilzt bei +4 bis 6°.

2. **Base** C_5H_7NO. **Furfurylamin** $C_4H_3O.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln Brenzschleimsäurenitril $C_4H_3O.CN$ mit Zink und Schwefelsäure (CIAMICIAN, DENNSTEDT 14, 1059, 1475). — Nach Coniin riechende Flüssigkeit. Siedep.: 145—146° bei 751 Leichter als Wasser und damit mischbar. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Salzsä — $C_5H_7NO.HCl$. Prismen oder Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_5H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$ Niederschlag, aus dünnen, glänzenden, orangegelben, rhombischen Blättchen bestehend: löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem.

3. Basen C_6H_9N. 1. **Dimethylpyrrol.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation Knochen (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 78). — *Darstellung.* Wie bei Homopyrrol. — angenehm beißend riechendes Oel. Siedep.: 165° bei 752 mm. Fast unlöslich in W äußerst löslich in Alkohol und Aether. Wird von Säuren nur sehr schwer angeg Giebt mit $HgCl_2$ eine unlösliche Verbindung.

Acetylderivat $C_8H_9NO = C_6H_8.N.C_2H_3O$. Oelig; bleibt bei —20° fest. In W nicht ganz unlöslich. Wird von kochendem Kali in seine Componenten zerlegt.

2. **Methylhydropyridin** $C_5H_5.NH(CH_3)$. *Bildung.* Bei der Destillation von P methyljodid mit (2 Thln.) festem Kali und etwas Wasser (HOFMANN, *B.* 14, $C_5H_5.N.CH_3J + KHO = C_5H_5.NH(CH_3) + KJ + O$. — Stechend riechendes Oel, Schleimhaut heftig angreift. Siedep.: 129°. Fast unlöslich in Wasser. Sehr unbe Absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff. Verbindet sich lebhaft mit Brom, Jod un mit Schwefel. Verbindet sich mit CS_2 und Merkaptanen. Wird von conc. Salzsä ändert; beim Erhitzen mit dieser Säure auf 180° entsteht viel Methylamin.

4. Basen $C_7H_{11}N$. 1. **Trimethylpyrrol.** *Bildung.* Kommt, wahrschein mehreren (3?) Modifikationen, im thierischen Oele vor (CIAMICIAN, DENNSTEDT 1340). — *Darstellung.* Der bei 170—200° siedende Antheil des thierischen Oe durch Erhitzen mit KOH von den Säurenitrilen befreit, dann fraktionnirt und das Destillat Tage lang mit Kalium erhitzt. Die gebildeten Kaliumverbindungen wäscht man mit Ae zerlegt sie dann durch Wasser. — Flüssig. Siedep.: 180—195°. Färbt sich an und am Lichte rasch gelb und endlich schwarzbraun. Wenig löslich in Wasser, in concentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Die Lösung Salzsäure verharzt erst beim Abdampfen zur Trockne. Beim Erhitzen mit conc. S im Rohr auf 120° entstehen NH_3 und eine isomere Base Dihydrolutidin. Die von Trimethylpyrrol röthen einen in Salzsäure getauchten Fichtenspahn. Kaliu sehr langsam ein und liefert ein braunes, glasartiges Kaliumsalz.

2. **Dihydrolutidin** $C_7H_{11}N$. *Bildung.* Aus Trimethylpyrrol und conc. HCl (CIAMICIAN, DENNSTEDT). — Flüssig. — $(C_7H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 105°). Dunkel

3. **Aethylhydropyridin** $C_5H_5.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Bei der Destillation v dinäthyljodid mit festem Kali (HOFMANN, *B.* 14, 1501). — Gleicht ganz dem hydropyridin. Siedep.: 148°.

5. Isoamylhydropyridin $C_{10}H_{17}N = C_5H_5N.H(C_5H_{11})$. *Bildung.* Bei der D von Pyridinisoamyljodid mit festem Kali (HOFMANN). — Heftig riechendes Oel. 201—203°. Absorbirt leicht Sauerstoff. Wird von conc. Salzsäure in der Kä verändert, liefert aber beim Erhitzen damit viel Isoamylamin. — $(C_{10}H_{17}N.H$ Amorpher, gelber Niederschlag.

6. Tropidin $C_8H_{13}N$ — s. S. 1899.

7. Oxytetraldin $C_8H_{13}NO$ — s. S. 231.

8. Dehydrotriacetonamin $C_9H_{15}N$ — s. S. 246.

9. Valeritrin $C_{15}H_{27}N$ — s. S. 236.

CCXXXV. Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-5}N$.

Carbopyrrolsäuren $C_5H_5NO_2 = CO_2H.C_4H_3.NH$. 1. **α-Carbopyrrolsäur** *dung.* Das Amid dieser Säure entsteht bei der Destillation von schleimsauren

(SCHWANERT, *A.* 116, 274). Pyrokoll geht beim Kochen mit Kali in Carbopyrrol-e über (WEIDEL, CIAMICIAN, *M.* 1, 285). Beim Schmelzen von Homopyrrolkalium rohem Homopyrrol) mit Kali (CIAMICIAN, *B.* 14, 1055). — Krystallisirt aus Wasser urzen Säulen, die beim Trocknen metallgrün werden; bei langsamer Krystallisation en grofse, monokline Krystalle erhalten. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 0° (W., C.). Sublimirt beim Erhitzen unter Luftabschluss auf 190°; zerfällt in höherer peratur in CO_2 und Pyrrol. Löslich in Wasser, Alkohol und ziemlich leicht in Aether. idet beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren Pyrrolroth aus. — $NH_4.C_5H_4NO_2$. ten, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grofse, dünne, seideglänzende er, löslich in Wasser und Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2$. Kleine Schuppen, schwer löslich in Wasser, ter in Weingeist (SCH.).

Amid $C_5H_6N_2O = NH_2.CO.C_4H_3.NH$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von eimsaurem Ammoniak (SCHWANERT). Beim Erhitzen von Pyrokoll mit alkoholischem moniak auf 100° (WEIDEL, CIAMICIAN). — Glänzende, monokline Blättchen (aus Alkohol). melzp.: 176,5° (cor.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. meckt süfs. Zerfällt bei längerem Kochen mit Barytwasser in NH_3 und Carbo-olsäure.

Dimethylcarbopyrrolamid $C_7H_{10}N_2O = NH(CH_3).CO.C_4H_3.N(CH_3)$. *Bildung.* der trocknen Destillation von schleimsaurem Methylamin (BELL, *B.* 10, 1866). — nzende Schuppen oder massive Prismen. Schmelzp.: 89—90°. Mit Wasserdämpfen htig. Löslich in Wasser. Zerfällt mit alkoholischem Kali bei 120° in Methylamin Methylcarbopyrrolsäure $CO_2H.C_4H_4.N(CH_3)$, die bei 135° schmilzt. Liefert mit mwasser eine krystallisirte Verbindung $C_7H_8Br_2N_2O_3$, die bei 204—205° schmilzt LL, *B.* 11, 1814).

Diäthylcarbopyrrolamid $C_9H_{14}N_2O = NH(C_2H_5).CO.C_4H_3.N(C_2H_5)$. *Bildung.* steht, neben Aethylpyrrol und Triäthylcarbopyrrolamid, bei der trocknen Destillation schleimsaurem Aethylamin (BELL, *B.* 10, 1863). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: —44°; Siedep.: 269—270°. Unzersetzt löslich in conc. Säuren; wird von kochenden alien sehr wenig angegriffen. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr 120—130°, in Aethylamin und Aethylcarbopyrrolsäure. Eine wässrige Lösung des ids scheidet auf Zusatz von Bromwasser das Tribromderivat $C_9H_{11}Br_3N_2O$ aus, während Körper $C_9N_{12}Br_2N_2O_3$ gelöst bleibt (BELL, *B.* 11, 1813).

Tribromdiäthylcarbopyrrolamid $C_9H_{11}Br_3N_2O$ (s. o.) krystallisirt aus Alkohol n 60%) in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 120—121° unter theilweiser Zer-zung schmelzen, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Eisessig lösen.

Verbindung $C_9H_{12}Br_2N_2O_3$. *Bildung.* S. Diäthylcarbopyrrolamid. — Krystalle, bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Entsteht auch quantitativ durch Behandeln Tribromdiäthylcarbopyrrolamid mit Bromwasser. Löslich in Wasser und Alkohol; ht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Zerfällt beim Kochen mit lilauge in Aethylamin, HBr, Oxalsäure u. s. w.

Aethylcarbopyrrolsäure $C_7H_9NO_2 = CO_2H.C_4H_3.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Siehe Di-ylcarbopyrrolamid (BELL, *B.* 10, 1864). — Feine, seidenartige Nadeln (aus warmem sser). Schmelzp.: 78°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Zersetzt sich etwas über ° oder beim Kochen mit verdünnten Säuren in CO_2 und Aethylpyrrol. Giebt mit enchlorid eine rothe Färbung. — $Ag.C_7H_8NO_2$. Glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser).

Triäthyldicarbopyrrolamid $C_{12}H_{19}N_3O_2 = (NH.C_2H_5.CO)_2.C_4H_2.N(C_2H_5)$. *Bil-ng.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Destillation von schleimsaurem Aethyl-in (BELL, *B.* 10, 1864). — Nadeln. Schmelzp.: 229—230°. Unlöslich in Wasser, löslich concentrirten Säuren. Sublimirt unzersetzt. Bleibt bleim Kochen mit Alkalien unver-lert, zerfällt aber beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, auf 130° in Aethyl-in und

Aethyldicarbopyrrolsäure $C_8H_9NO_4 = (CO_2H)_2.C_4H_2.N(C_2H_5)$. Diese Säure krys-lisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln. Zerfällt bei 250° in CO_2 und Aethyl-rol, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser; dieselbe Zerlegung erfolgt durch concen-te Säuren in der Kälte. — Das Silbersalz $Ag_2.C_8H_7NO_4$ ist in Wasser unlöslich.

Diisoamylcarbopyrrolamid $C_{15}H_{26}N_2O = NH(C_5H_{11}).CO.C_4H_3.N(C_5H_{11})$. *Bildung.* der Destillation von schleimsaurem Isoamylamin (BELL, *B.* 10, 1866). — Prismen s verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 77°. Fast unlöslich in Wasser.

Pyrokoll $C_{10}H_6N_2O_2 = C_4H_3.N\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_4H_3$. *Bildung.* Bei der trocknen De-lation von fettfreiem Leim, aber nicht von Albumin, Caseïn oder Kleber (WEIDEL, AMICIAN, *M.* 1, 279). — *Darstellung.* Man erwärmt den Leim anfangs gelinde und steigert n die Temperatur. Die Destillationsprodukte leitet man durch eine lange Röhre, wäscht die in abgelagerten Produkte mit kaltem Alkohol, sublimirt das Ungelöste im Kohlensäurestrome

und krystallisirt das Sublimat aus $CHCl_3$ und dann aus Eisessig um. — Grofse, ... liche, perlmutterglänzende Blättchen oder monokline Tafeln. Sublimirt beim Er... zu schmelzen. Im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, schmilzt Pyrokoll bei 268—2... dichte = 6,2 (ber. = 6,4). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in ... Aether, Benzol, Eisessig; leichter in siedendem Chloroform oder Eisessig ... löslich in kaltem Vitriolöl. Indifferent; wird von Methyljodid und Essig... nicht angegriffen. PCl_5 wirkt erst in höherer Temperatur ein und erzeugt ... pyrokoll und den Körper $C_{10}Cl_{10}N_2O$. Brom liefert Brom- und Dibrompyrokoll. ... sich beim Kochen mit Kalilauge in Carbopyrrolsäure um. $C_{10}H_6N_2O_2 + 2H_2O = ...$ Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Carbopyrrolamid.

Perchlorpyrokoll $C_{10}Cl_8N_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{10}Cl_{10}...$, bei sechsstündigem Erhitzen von 1 g Pyrokoll mit 12 g PCl_5 auf 220° (CIAMICIAN, ... *G.* 12, 31). — Durch Aether wird dem Produkte der Körper $C_{10}Cl_{10}N_2O$ entzogen ... löste wird in Wasser eingetragen und mit wenig Eisessig ausgekocht. — Gelbliche ... Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 320°. Etwas löslich in kochendem Eisessig ... gar nicht in der Kälte. Wandelt sich bei längerem Kochen in α-Trichlorcarbopyrrol... um. Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf 250° den Körper C_5Cl_7NO.

Verbindung $C_{10}Cl_{10}N_2O$. *Bildung.* Siehe Perchlorpyrokoll. — Die ätherische ... wird verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkry... Die erhaltenen Krystalle löst man in den Aether, verdunstet die ätherische Lösung und kry... den Rückstand aus Eisessig um (CIAMICIAN, DANESI). — Perlmutterglänzende, flache... Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 195—197°. Sublimirt nicht unzersetzt. Unl... Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, leicht in heifsem Alkoh... Eisessig.

α-Trichlorcarbopyrrolsäure $C_5H_2Cl_3NO_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei längerem ... von Perchlorpyrokoll mit Kalilauge (CIAMICIAN, DANESI, *G.* 12, 34). $C_{10}Cl_8N_2O_2 + ...$ $= 2C_5HCl_3NO_2.K$. — Man übersättigt die erkaltete Lösung mit verd. H_2SO_4, schü... Aether aus und krystallisirt die in den Aether übergegangene Säure aus Wasser um. — ... seideglänzende Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Vacuum. Zersetzt sich ... 150° heftig. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich wenig in kaltem. Sehr l... Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv gef... conc. Lösung entsteht ein braunrother Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schupp... löslich in Alkohol, wenig in Wasser.

Verbindung C_5Cl_7NO. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Perchlorpyro... 2 Thln. PCl_5 auf 250° (CIAMICIAN, DANESI). — Man giefst das gebildete Ph... chlorid ab, behandelt den Rückstand erst mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol un... hierauf in kaltem Aether. Die aus der ätherischen Lösung sich ausscheidenden Krysta... man durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Sublimiren. — Monokline Krystalle. S... 146—147,5°. Riecht heftig nach Campher. Sublimirt schon von 100° an, aber n... ohne Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in heifsem ... wenig in kaltem Eisessig oder Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in eine äufserst zerfliefsliche Säure.

Brompyrokoll $C_{10}H_5BrN_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrompyrokoll, ... stündigem Erhitzen auf 120° von 1 Thl. Pyrokoll mit 2 Thln. Brom und genü... essig, um das Pyrokoll zu lösen (CIAMICIAN, DANESI, *G.* 11, 321; 12, 29). — Ma... Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in Eisessig, fällt wieder mit Wasser und su... Gemenge. Das Brompyrokoll verflüchtigt sich zuerst. — Perlmutterglänzende ... Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 190—192°. Sehr leicht löslich in Aether und l...

Dibrompyrokoll $C_{10}H_4Br_2N_2O_2$. *Bildung.* Siehe Brompyrokoll (CIAMICIAN ... — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 288—290°. Fast unlöslich in Aether.

Dinitropyrokoll $C_{10}H_4N_4O_6 = C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man trä... in kalte, rauchende Salpetersäure ein, erwärmt dann im Wasserbade, fällt die Lösung ... und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (CIAMICIAN, DANESI). — Kleine, ... talle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol u... ziemlich leicht in kochendem Eisessig. Leicht löslich in Kalilauge; geht bei Kochen damit in α-Nitrocarbopyrrolsäure über.

α-Nitrocarbopyrrolsäure $C_5H_4N_2O_4 + H_2O = C_5H_4(NO_2)NO_2 + H_2O$. *D...* Man kocht Dinitropyrokoll so lange mit Kalilösung, bis die Lösung durch Säuren gefällt wird. Dann säuert man, nach dem Erkalten, mit verd. H_2SO_4 an, schüttelt ... aus und krystallisirt die in Aether übergegangene Säure aus Wasser um (CIAMICIA... — Seideglänzende, mikroskopische Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Va... H_2SO_4 und schmilzt bei 144—146° zur gelben Flüssigkeit. Ziemlich löslich ... und Aether, löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlori...

[illegible] Die Salze sind meist gelb gefärbt; sie verpuffen heftig beim Erhitzen. — NH_4. [illegible]O_4. Flache Prismen oder grofse Schuppen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

β-Carbopyrrolsäure $C_5H_5NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrrolkalium im Kohlensäurestrome auf 200—220° (CIAMICIAN, *M.* 1, 625). $C_4H_4NK + CO_2 = C_5H_4NO_2.K$. Säure wird aus dem Reaktionsprodukt durch H_2SO_4 und Aether ausgezogen, dann Bleizucker (in wässriger Lösung) gefällt und das Bleisalz durch H_2S zerlegt. Die Säure nimmt man in Aether auf. Entsteht auch beim Schmelzen von (rohem) Homopyrrolkalium mit Kali (CIAMICIAN, *B.* 14, 1055). — Feine Nadeln. Schmilzt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, unter theilweiser Zersetzung, bei 161—162°. Viel unbeständiger als α-Carbopyrrolsäure. Zerfällt schon beim Liegen an der Luft, sowie beim Kochen mit Wasser, zum Theil in CO_2 und Pyrrol. Diese Spaltung erfolgt glatt beim Erhitzen im Vacuum. — $Ba(C_5H_4NO_2)_2$. Dicke Nadeln; zersetzt sich etwas beim Erhitzen mit Wasser.

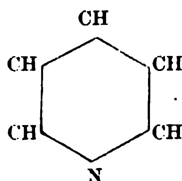
Homopyrrolcarbonsäuren $C_6H_7NO_2 = CH_3.C_4H_3.N.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Kaliumverbindungen des rohen Homopyrrols im Kohlensäurestrome auf 180—200° entstehen α- und β-Homopyrrolcarbonsäure (CIAMICIAN, *B.* 14, 1056). $2C_5H_6NK + CO_2 = C_6H_5NO_2.K_2 + C_5H_7N$. Das Produkt wird angesäuert, die freien Säuren durch Aether ausgezogen und die Säuren durch Darstellung der Bleisalze getrennt. Beide Säuren zerfallen beim Glühen mit Kalk in CO_2 und α-, resp. β-Homopyrrol.

α-Säure. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 169,5°. Liefert ein leicht lösliches Bleisalz.

β-Säure. Krystallkrusten. Schmelzp.: 142,4°. Zersetzt sich theilweise schon beim Kochen mit Wasser. Liefert ein schwerlösliches Bleisalz.

CCXXXVI. Basen $C_nH_{2n-5}N$ (Pyridinbasen).

Die Pyridinbasen finden sich unter den Destillationsprodukten der Knochen (ANDERSON, *A.* 70, 38; 80, 44), der bituminösen Schiefer von Dorsetshire (WILLIAMS, *J.* 1854, 492), der Steinkohlen (WILLIAMS, *J.* 1855, 552; THENIUS, *J.* 1861, 501). Aus den Knochen entstehen Pyridinbasen nur infolge des Fettgehaltes derselben. Die Fette entwickeln in der Hitze NH_3, Methylamin u. s. w., aber daneben auch Akroleïn. Dieses tritt dann mit dem Ammoniak und den Basen in Wechselwirkung (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 85). Pyridinbasen entstehen bei der Destillation von Cinchonin mit Kali (WILLIAMS, *J.* 1855, 548) und beim Erhitzen von Aldehyden der Fettreihe mit NH_3 — $4C_2H_4O + NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O$; — $2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_7N + 2H_2O$. Die Stammsubstanz der Pyridinbasen, das Pyridin, kann als ein dem Benzol analoger Körper betrachtet werden (DEWAR, *Z.* 1871, 117).



Ein Stickstoffatom befindet sich in demselben an der Stelle von einem Kohlenstoffatome des Benzols. Die Homologen des Pyridins entstehen, nach dieser Anschauung, durch Vertretung von Wasserstoff durch Alkyle. Diese Homologen werden in gleicher Weise von Oxydationsmitteln angegriffen wie die Homologen des Benzols und gehen also in Säuren über durch Umwandlung der alkylirten Seitenkette in Carboxyl. Das Pyridin und seine Homologen verhalten sich wie tertiäre Basen.

Die Pyridinbasen sind isomer mit dem Anilin und dessen Homologen (s. S. 873, 927 u. s. w.).

1. **Pyridin** C_5H_5N. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Knochen u. s. w. (s. oben). Beim Behandeln von Isoamylnitrat mit P_2O_5 (CHAPMAN, SMITH, *A. Spl.* 6, 329). $C_5H_{11}.NO_3 = C_5H_5N + 3H_2O$. Beim Durchleiten eines Gemenges von Acetylen und Blausäure durch ein glühendes Rohr (RAMSAY, *B.* 10, 736). $2C_2H_2 + CNH = C_5H_5N$. Beim Ueberleiten von Aethylallylamin über auf 400—500° erhitzte Bleiglätte (KOENIGS,

haltnissen mit Wasser mischbar. Wird von conc. Salpetersäure ni
Wandelt sich beim Erhitzen mit Natrium in Isopyridin und Dip
Zinn und Salzsäure zu Piperidin $C_5H_{11}N$ reducirt. Brom erzeugt
salzsaurem Pyridin einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag
bei gelindem Erwärmen in Brom und Pyridin zerfällt. Erhitzt n
mit Brom, im Rohr, auf 200°, so entstehen Mono- und Dibrompyri
verbindet sich Pyridin leicht mit (1 Mol.) Alkyljodiden. Die entst
bei der Destillation mit festem Kali heftig riechende, flüchtige Bas
die Jodide der Ammoniumbasen mit Natriumamalgam behandelt
direkte Entziehung des Haloïds flüssige Basen, welche von Ag_2O
die Ammoniumbasen übergeführt werden (HOFMANN, *B.* 14, 1497).
$2HJ + (C_5H_5.N.CH_3)_2$ und $(C_5H_5.N.CH_3)_2 + Ag_2O + H_2O = 2C_5H_5.N.$
Base; fällt Metalloxyde. In Kupfersalzen bewirkt Pyridin einen bla
welcher sich in überschüssigem Pyridin mit tiefblauer Farbe löst.

Salze: ANDERSON, *A.* 105, 336. — $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegel
ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in Alkohol (A., *A.*
236° und zersetzt sich wenige Grade höher (KÖNIGS, *B.* 14, 1857). W
des Salzes einige Tage lang gekocht, so scheidet sich Platinopyridins
ein gelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver ab (ANDERSON,
wird von heifsen Alkalien, unter Abgabe von Pyridin, zersetzt. Mit Silb
pyridinsalz doppelte Umsetzungen ein; mit Ag_2SO_4 entsteht z. B. ein in
liches, amorphes Salz, das mit $K_2Cr_2O_7$ einen orangerothen Niedersch
liefert. Kocht man das Pyridindoppelsalz $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$ kürzere Ze
tiren goldgelbe Blättchen von $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4 + (C_5H_5N)_2.PtCl_4$. W
doppelsalz mit überschüssigem Pyridin gekocht, so erhält man Pl
$(C_5H_5N)_2.PtCl_2$, das sich nur wenig in Wasser löst, aber reichlicher in
daraus in kleinen Nadeln krystallisirt (ANDERSON). — $C_5H_5N.HCl.Au$
heifsem Wasser); wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. –
Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Sublimirt, be
unzersetzt. — $C_5H_5N.H_2SO_4$. Krystallinisch; in jedem Verhältniss löslich

Aethylpyridin. Das Jodür $C_5H_5N.C_2H_5J$ entsteht beim Erl
Aethyljodid auf 100° (ANDERSON, *A.* 94, 364). Es bildet silberglä
leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Die mit Ag_2O aus de
freie Base gleicht ganz dem Aethylpikolin. — $(C_5H_5N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.
Tafeln; wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aetheralkohol.

Benzylpyridin. Das Chlorid $C_5H_5N.C_7H_7Cl$ entsteht bei
Benzylchlorid (HOFMANN, *B.* 14, 1505). Liefert beim Behandeln
die Base $C_{24}H_{24}N_2$. — $(C_{12}H_{12}NCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch, schwer lö

rhombenförmigen, hygroskopischen Tafeln. Verwittert bei 100° und entspricht dann der Formel $C_7H_7NO_2$. Reagirt neutral. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich auf Zusatz von Natriumamalgam blau. Die Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, tritt aber beim Erwärmen wieder hervor. Mit Zinkstaub und Kalilauge giebt das salzsaure Salz, nur beim Stehen an der Luft, vorübergehend eine blaue Färbung. Bromwasser erzeugt eine gelbe Fällung eines Bromids. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Große, glasglänzende, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird bei 190° weich und schmilzt bei 202—205° dabei in CO_2, CH_3Cl und Pyridin zerfallend. Wird von con. Salzsäure bei 200° nur langsam zersetzt, unter Entwickelung von CO_2. Beim Kochen mit Natronlauge wird Pyridin abgeschieden. — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, derbe Krystalle. Ziemlich gut löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlorpyridin C_5H_4ClN. *Bildung.* Beim Versetzen von (50 g) Pyrrolkalium mit 500 g) absolutem Aether und (60 g) Chloroform (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1153). $C_4H_4NK + CHCl_3 = C_5H_4ClN + KCl + HCl$. Entsteht auch bei der Einwirkung von CCl_4, Chloral oder Trichloressigsäureäthylester auf Pyrrolkalium (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 15, 1179). — Man destillirt den Aether ab, kocht den Rückstand mit Salzsäure, übersättigt dann mit Kali und destillirt. Das meiste Chlorpyridin destillirt ölig über, den Rest gewinnt man durch Schütteln des wässrigen Destillates mit Aether. Das noch beigemengte Pyrrol zerstört man durch rauchende Salzsäure. — Stark lichtbrechende, durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 148° bei 743,5 mm. Nicht unbedeutend löslich in Wasser. Reagirt stark alkalisch. Sehr beständig: wird beim Kochen mit conc. Mineralsäuren nicht verändert. Es gelingt nicht, das Chlor zu eliminiren; durch Behandeln mit Natriumamalgam u. s. w. entstehen NH_3 und ein Additionsprodukt. Die Salze sind zerfließlich. — Das salzsaure Salz zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Wasser. — $(C_5H_4ClN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (C., D., *B.* 15, 1174). Orangerothe, monokline Nadeln. Scheidet sich aus concentrirter Lösung, bei Gegenwart von starker Salzsäure, wasserfrei und in feinen Nadeln ab. Wenig löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung eines schwefelgelben Pulvers $(C_5H_4ClN.Cl)_2.PtCl_2$, das in Wasser, Alkohol und Säuren unlöslich ist.

Hexahydrochlorpyridin $C_5H_{10}ClN$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chlorpyridin mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure (CIAMICIAN, DENNSTEDT). — In Wasser äußerst löslich. — $(C_5H_{10}ClN.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, monokline Krystalle; scheidet sich aus concentrirter Lösung in goldgelben Blättchen ab.

Brompyridin C_5H_4BrN. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dibrompyridin (HOFMANN, *B.* 12, 990). Beim Versetzen eines Gemenges von Pyrrolkalium und Aether mit Bromoform (s. Chlorpyridin) (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 15, 1172). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 169,5°; spec. Gew. = 1,645 0°/4°. Nicht unbeträchtlich löslich in Wasser. Reagirt stark alkalisch. Liefert mit Zink und verd. Salzsäure Pyridin und Dihydropyridin. Das bromwasserstoffsaure Salz zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser (Trennung von Dibrompyridin). — $(C_5H_4BrN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Das frisch gefällte Salz ist orangegelb, krystallinich und wasserfrei. Bleibt der Niederschlag einige Zeit mit der Mutterlauge stehen, so nimmt er $2H_2O$ auf. Aus der Mutterlauge scheiden sich, bei langsamem Verdunsten, monokline Krystalle mit $2H_2O$ ab. Das Platinsalz löst sich in siedendem Wasser; beim Erkalten fällt ein gelber Niederschlag $(C_5H_4BrNCl)_2.PtCl_2$ aus (C., D.).

Dibrompyridin $C_5H_3Br_2N$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. salzsauren Pyridins mit 2 Mol. Brom auf 200° (HOFMANN, *B.* 12, 988). Entsteht, neben CO_2 und CH_3Cl, beim Erhitzen von Dibromapophyllin (S. 1961) mit conc. Salzsäure auf 210° (GERICHTEN, *A.* 210, 101). Beim Erhitzen von trocknem Tropidinhydrobromid (s. S. 1899) mit 4—5 Mol. trocknen Broms auf 165° (LADENBURG, *B.* 15, 1030, 1141). — Lange Bänder (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimirt schon unter 100° in langen Nadeln. Wenig löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, äußerst leicht in Aether. Fängt schon bei 100° zu sublimiren an. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Wird von kochenden Alkalien, conc. Salpetersäure und kochender Chamäleonlösung nicht verändert. Schwache Base; löst sich sehr leicht in conc. Salzsäure, beim Kochen mit Salzsäure verflüchtigt sich aber alles Dibrompyridin. Wird aus der Lösung in conc. HCl durch Wasser wieder ausgefällt. — $(C_5H_3Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallbüschel oder große, orangegelbe, rhombische Tafeln.

Methyldibrompyridyliumchlorid $C_6H_6Br_2NCl = C_5H_3Br_2N.CH_3Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibromapophyllin mit conc. Salzsäure auf 180° (GERICHTEN, *A.* 210, 99). $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 + 2HCl = 2C_6H_6Br_2N.Cl + 2CO_2$. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Dibrompyridin mit Methyljodid auf 100° (GERICHTEN). — Das Chlorid krystallisirt in derben Blättern. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Die durch Silberoxyd aus dem Chlorid abgeschiedene freie Base reagirt stark alkalisch. Erhitzt man das Chlorid mit Natronlauge, so wird die Lösung intensiv roth, mit einem Stich ins Violette, und es fällt ein rothbraunes Oel aus. — $(C_6H_6Br_2N.Cl)_2.PtCl_4$.

in Wasser sehr leicht löslich.

Dipyridin $C_{10}H_{10}N_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 5 Thln. Natrium (ANDERSON, *A.* 154, 274). — *Darstellung.* Man lässt Pyridir Natrium stehen, trennt das gebildete Produkt von freiem Natrium ab und Wasser. Das Unlösliche wird mit Wasser gewaschen und dann der Luft au Nadeln (aus siedendem Wasser). Sublimirt unzersetzt in langen 108°. Geruchlos. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedende und Aether. Sehr beständig. Dampfdichte = 5,9 (ber. = 5,5). Giebt dipyridin. Setzt man einige Tropfen von gelbem Blutlaugensalz zu dünnten Lösung von salzsaurem Dipyridin, so entsteht ein heller Nie eine schmutzig indigblaue Farbe annimmt und sich dann in siedend purpurrother Farbe auflöst (charakteristisch). Mit rothem Blutlaug diesen Umständen, nach einiger Zeit, eine Ausscheidung kleiner, glänzender Prismen. — Zweisäurige Base. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Flache in heißem Wasser. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl.ZnCl_2$. Lange Nadeln (aus Wasser kalten Wassers, weniger in Alkohol. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbes, Krystallpulver. — $C_{10}H_{10}N_2.2HNO_3$. Hellgelbe Nadeln; ziemlich löslich in $(HNO_3.AgNO_3)_2$. Glänzende Nadeln, wenig löslich in Wasser. — $C_{10}H$ Zerfließliche Nadeln; wenig löslich in Alkohol.

Diäthyldipyridinjodid $C_{10}H_{10}N_2.(C_2H_5.J)_2$. *Bildung.* Aus Di jodid bei 100° (ANDERSON). — Glänzende Krystalle; sehr leicht viel weniger in Alkohol. Giebt mit Ag_2O die freie, amorphe, sehr $C_{10}H_{10}N_2(C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, rothe, sehr schwer lösliche Nadeln.

Dibromdipyridin $C_{10}H_8Br_2N_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen vo eines Dipyridinsalzes (ANDERSON). — Abgeplattete Nadeln (aus Alko Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Schwache Base; ziemlich

Isodipyridin $(C_5H_5N)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Dipyri von Pyridin mit Natrium (ANDERSON; RAMSAY, *J.* 1878, 440). — 295—305° (R.). Erstarrt nicht im Kältegemisch. Unlöslich in Wasse Aether mischbar. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niede

Jodmethylat $C_{10}H_{10}N_2.(CH_3J)_2$. Rothes Pulver, unlöslich in abs Aether (RAMSAY). — $C_{10}H_{10}N_2.(CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Niederschlag.

Dasselbe (?) Diisopyridin entsteht beim Erhitzen von Nikotin m Blutlaugensalz und beim Erhitzen von Thiotetrapyridin mit fein (CAHOURS, ETARD, *Bl.* 34, 452). — *Darstellung.* In eine auf 60° 16 g Nikotin in 3 l Wasser und 150 g Aetzkali gießt man in zehn Antheilen rothem Blutlaugensalz in 500 g Wasser, indem man mit jedem neuen Zu Lösung sich entfärbt hat. Dann wird destillirt, das angesäuerte Destilla Natron und Aether behandelt. Die freien Basen werden durch Fraktionniren

Thln. Schwefel auf 150—155°, bis die Masse chromgrün wird (CAHOURS, ETARD). $_{20}H_{14}N_2 + 6S = C_{20}H_{18}N_4S + 5H_2S$. — *Darstellung.* Man lässt das Produkt in der ..te stehen, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether und krystallisirt sie aus Alkohol .. — Schwefelgelbe, monokline (?) Prismen. Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser, ..r wenig löslich in Benzol und noch weniger in Aether. Entwickelt beim Erhitzen $_2S$. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Schwefelsäure und Carbo..ridinsäure (Nikotinsäure). — $C_{20}H_{18}N_4S.2HCl$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. · $C_{20}H_{18}N_4S.HCl.HgCl_2$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, löslich in salzsäurehaltigem, ..dendem Wasser. — $C_{20}H_{18}N_4S.2HCl.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Hexahydropyridin = Piperidin.

Dibromoxypyridin $C_5H_3Br_2NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer concentrirten ..sung von salzsaurem Piperidin mit überschüssigem Brom auf 200—220° (HOFMANN, . 12, 985). — *Darstellung.* Man wendet auf 1 Thl. Piperidin 7 Thle. Brom an, die man 2 Antheilen zum Piperidin bringt, indem jedesmal der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen ..rd. Dann fällt man den Röhreninhalt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus ..dendem Wasser um. — Glänzende Schuppen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen ..st unlöslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in heifsem Wasser, etwas ..chter in Alkohol. Leicht löslich in conc. Salzsäure und äufserst leicht in Natronlauge. · $Ag.C_5H_2Br_2NO$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen ..sung von Dibromoxypyridin mit $AgNO_3$. — $(C_5H_3Br_2NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Lange ..deln, welche durch Wasser sofort zersetzt werden.

Methyläther $C_6H_5Br_2NO = C_5H_2Br_2NO.CH_3$. *Darstellung.* Aus Dibromoxypyridin, ..OH und CH_3J (HOFMANN). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: ..2—193°. Unlöslich in Alkalien. Liefert ein beständiges Platindoppelsalz.

Pikoline $C_6H_7N = CH_3.C_5H_4N$.

1. **α-Pikolin.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* .., 86). — *Darstellung.* Das aus dem Theeröl, ähnlich wie Pyridin, abgeschiedene Pikolin ..rfällt bei der Destillation in zwei bei 133° und bei 140° siedende Antheile. Eine völlige ..rennung gelingt aber nur durch Fällen der salzsauren Lösung des bei 133° siedenden Antheils ..it $PtCl_4$. Hierdurch wird zunächst nur α-Pikolin gefällt (WEIDEL, *B.* 12, 2008). — Flüssig. ..iedep.: 133,9° (W.). Siedep.: 133,5° (cor.); spec. Gew. = 0,96161 bei 0° (gegen Wasser ..on 4°), = 0,95257 bei 10° (gegen Wasser von 10°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* ..7, 223. Inaktiv. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Pikolinsäure $C_5H_4N.CO_2H$. - $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Grofse, gelbe, monokline Tafeln. Krystallisirt aus stark salz..uren Lösungen wasserfrei in grofsen, glänzenden, morgenrothen, monoklinen Prismen (W.).

2. **β-Pinakolin.** *Bildung* und *Darstellung.* Siehe α-Pinakolin (WEIDEL). — Flüssig. ..iedep.: 140,1°. Schwach linksdrehend. In Wasser weniger löslich als α-Pinakolin. Giebt ..i der Oxydation mit $KMnO_4$ Nikotinsäure $C_5H_4N.CO_2H$. — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl + H_2O$. ..rofse, starkglänzende, monokline Prismen, von der Farbe des Kaliumdichromates, oder Nadeln.

Absorptionsspektrum des Pikolins: HARTLEY, *Soc.* 41, 47.

Thierölpinakolin. Die nachfolgenden Derivate sind aus rohem Thierölpinakolin be..itet, das man bis auf WEIDEL's Arbeit für eine homogene Substanz gehalten hat. Da ..NDERSON für sein Pinakolin den Siedepunkt 133° und das spec. Gew. = 0,955 bei 0° ..giebt, so dürfte dasselbe wesentlich aus α-Pinakolin bestanden haben. Bei einer späteren ..ntersuchung (*A.* 105, 342) fand er den Siedepunkt 135° und das spec. Gew. = 0,9613 ..i 0°; dieses Präparat wird wohl aus einem Gemenge von α- und β-Pinakolin bestanden ..iben. — Pinakolin ist ein stark durchdringend riechendes Oel, das bei —18° flüssig bleibt. ..eufserst flüchtig. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. ..eagirt stark alkalisch; bildet beim Zusammenbringen mit Salzsäure Nebel. Wandelt ..ch beim Erhitzen mit Natrium in Parapikolin um. Brom wirkt auf bromwasserstoff..ures Pikolin bei 180° nicht ein. Alkoholisches Kali ist bei 250° ohne Wirkung auf ..ikolin und ebenso siedendes Vitriolöl. Pikolindampf kann ohne Zersetzung über roth..ühenden Kalk oder PbO geleitet werden (RAMSAY, *J.* 1876, 781).

Salze: RAMSAY. — $C_6H_7N.HgCl_2$. Flockiger Niederschlag; ziemlich löslich in kaltem ..asser und leichter in heifsem Alkohol (ANDERSON, *A.* 60, 99; RAMSAY). — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Lange, orangegelbe Nadeln; löslich in 4 Thln. siedenden Wassers (A.). Zer..tzt sich äufserst langsam beim Kochen mit Wasser, schneller in Gegenwart von Pikolin. Man ..hält dann das Salz $(C_6H_7N.PtCl_2)_2 + (C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ (ANDERSON, *A.* 96, 203). Erhitzt man ..s Salz $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ mit wenig Wasser auf 170°, so entstehen gelbe Flocken von $(C_6H_7N)_2.PtCl_4$ und ein gelbgrünes, in Wasser unlösliches Pulver $C_6H_7N.PtCl_4$ (RAMSAY, *J.* 1877, 436). - $C_6H_7N.HBr$. Krystallinisch, zerfliefslich. Schmelzp.: 187°. — $C_6H_7N.HBr.Br_2$. Gelbe Nadeln ..us Wasser). Schmilzt bei 85° unter Bromverlust. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Brom

und Pinakolinsalz. — $C_6H_7N.Br_2$. Wird durch Versetzen einer Pikolinlösung in $CHCl_3$ Brom in kleinen Nadeln erhalten. — $C_6H_7N.HJ.J_2$. Braune Nadeln. Schmelzp.: 7… sich in Alkohol unter Zersetzung. — $C_6H_7N.ClJ$. Lange, gelbe Nadeln. — $C_6H_7N.HNO_3$ 100°). Grofse vierseitige Prismen (ANDERSON, *A.* 105, 342). — Tartrat $C_6H_7N.C_4$… Lange Nadeln. — $(C_6H_7N.HCN)_2.PtCy_2 + 4H_2O$. Gelbe Krystalle; aus heifser Lösung … das Salz mit $5H_2O$ in Nadeln an. Löslich in 83 Thln. Wasser bei 10°.

Jodmethylat $C_6H_7N.CH_3J$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 2… (RAMSAY). Das daraus mit Ag_2O abgeschiedene Aethylpikolin zersetzt sich beim … hitzen. — $C_6H_7N.CH_3Cl$. — $(C_6H_7N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_7N.CH_3J.J_2$. Blauschwarze … Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Jodäthylat $C_6H_7N.C_2H_5J$. Silberglänzende Tafeln (aus Aetheralkohol) (ANDERSON, *A.* 94, 361). Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird … nicht zerlegt. Die mit Ag_2O darstellte freie Base ist sehr unbeständig und zersetzt … beim Kochen mit Kali unter Abgabe von Aethylamin. Nach RAMSAY entsteht hierbei kein Aethylamin. — $C_6H_7N.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Goldgelbe, abgeplattete Prismen.

Allylpikolin $(C_6H_7N.C_3H_5Cl).PtCl_4$ (RAMSAY).

Pikolinäthylenbromid krystallisirt schwierig und schmilzt bei 270° unter … setzung (R.).

Pikolinacetylchlorid $C_6H_7N.C_2H_3O.Cl$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Lö… beider Componenten in $CHCl_3$ (RAMSAY). — Zerfliefsliche, braune Krystalle. Zerfällt … Wasser in salzsaures Pikolin und Essigsäure.

Trichlorpikolin $C_6H_4Cl_3N$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von Pikolin in über… siges Chlor entsteht die Verbindung $C_6H_4Cl_3N.HCl$ (ANDERSON, *A.* 105, 343). Di… bildet ein amorphes Pulver; löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren. … Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Hinterlässt bei 100° freies Tr… pikolin.

Nach RAMSAY (*J.* 1876, 781) kommt obigem Körper die Formel $C_6H_6N(OCl_4)$.H… Er löst sich in Eisessig und wird von Sn und HCl zu Pikolin reducirt.

Dipikolin (Parapikolin) $(C_6H_7N)_2$. *Bildung.* Bei zweitägigem Kochen … kolin mit $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{8}$ seines Gewichtes an Natrium (ANDERSON, *A.* 105, 344). — Blass… Oel. Siedep.: 310—320°; spec. Gew. = 1,12 (RAMSAY, *J.* 1878, 440). Unlöslich in W… in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Die Salze krystallisiren … nicht. — $C_{12}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Blassgelbes Pulver, unlöslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{12}H_{14}N_2.(CH_3J)_2$. Gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, fast … lich in Alkohol und Aether (RAMSAY). — $C_{12}H_{14}N_2.(CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{12}H_{14}N_2.CH$…

Bromdipikolin. Beim Versetzen von Dipikolin mit Bromwasser entsteht ein … farbener Niederschlag $C_{12}H_{13}BrN.2HBr$ (RAMSAY).

Pikolin verschiedener Herkunft. In den bei 93—98° siedenden Antheil… Theeröls aus bituminösen Schiefern fand WILLIAMS (*J.* 1854, 494) Pikolin. — Ei… kleine Menge Pikolin entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von Acetylen und … säure durch ein rothglühendes Rohr (RAMSAY, *J.* 1877, 436).

Chlorpikoline C_6H_6ClN. *Bildung.* Beim Behandeln der Kaliumverbindung … rohen Homopyrrols mit $CHCl_3$ (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1162). $C_5H_6NK +$… $= C_6H_6ClN + KCl + HCl$. — Flüssig. Siedep.: 160—170°. Starke Basen. — C_6… $HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

γ-Pikolin. *Bildung.* Bei der Destillation von Akroleïnammoniak (BAEYER, … 155, 283; vrgl. CLAUS, *A. Spl.* 2, 134; 130, 185). $2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_7N +$… Nach CLAUS (*A.* 158, 222) entsteht hierbei aus dem Akroleïnammoniak zunächst … nicht flüchtige Base, die dann bei der Destillation Pikolin liefert. — Entsteht … kleiner Menge beim Erhitzen von Tribromhydrin mit alkoholischem Ammoniak … (BAEYER). $2C_3H_5.Br_3 + NH_3 = C_6H_7N + 6HBr$. — Flüssig. Siedep.: 132—1… $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kurze, monokline Prismen, von der Farbe des Kaliumdich… Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Wird die Lösung längere Zeit gekocht, so … sich ein hellgelber, körniger Niederschlag $(C_6H_7N)_2.PtCl_4$ ab und aus der Lösung kry… beim Verdunsten, das Salz $(C_6H_7N.HCl.C_6H_7N).PtCl_4$ in gelben Nadeln. — $C_6H_7N.H$… Gelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser.

3. Lutidine $C_7H_9N = (CH_3)_2.C_5H_3N$. 1. **α-Lutidin.** *Bildung.* Bei der trocknen … lation der Knochen (ANDERSON, *A.* 80, 57), der bituminösen Schiefer (WILLIAMS, … 494) und des Torfes (CHURCH, OWEN, *J.* 1860, 359). — Flüssig. Siedep.: 15… Gew. = 0,9467 bei 0°; löslich in 3—4 Vol. Wasser, die Lösung trübt sich beim … milchig (WILLIAMS, *J.* 1864, 437). Siedep.: 156,5°; spec. Gew. = 0,9377 bei 0° (R… *Bl.* 32, 486). Nach WEIDEL und HERZIG (*M.* 1, 1) siedet das Theeröllutidin bei 1… bei 159° und ist daher offenbar ein Gemenge zweier isomerer Basen. Bei der O…

mit $KMnO_4$ liefert dieses Gemisch zwei Pyridindicarbonsäuren (Lutidinsäure und Isocinchomeronsäure), sowie zwei Pyridinmonocarbonsäuren (Nikotinsäure und Isonikotinsäure). — $C_7H_9N.HgCl_2$. Niederschlag (ANDERSON). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Rhomboëder (LANG, J. 1867, 490). Leicht löslich in kaltem Wasser (ANDERSON). — $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Glänzende, gelbe Blättchen (OECHSNER, *Bl.* 34, 634). Zerfällt beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung von in feinen, rothen, goldglänzenden Blättchen krystallisirenden Salzes $C_7H_9N.HCl.AuCl_3 + (C_7H_9N)_2.AuCl_3$. Bei weiterem Kochen bildet sich ein dunkelrothes Krystallpulver $(C_7H_9N)_2.AuCl_3$.

2. β-Lutidin C_7H_9N. *Bildung.* Bei der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat (WILLIAMS, *J.* 1855, 549; 1864, 437). — Flüssig. Siedep.: 166° (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 11, 184). Spec. Gew. = 0,9555 bei 0° (WILLIAMS), = 0,95935 bei 0° (OECHSNER, *Bl.* 34, 211). Riecht unangenehm. Löslich in 25 Thln. Wasser; die Lösung bleibt beim Erhitzen klar (WILLIAMS). Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und H_2SO_4) Nikotinsäure und mit Natriumamalgam Hydrolutidin. Auch mit $KMnO_4$ entsteht Nikotinsäure und daneben Amylacetat (?) (OECHSNER, *Bl.* 35, 303). — $(C_7H_9N)_2.CuSO_4 + 4H_2O$. Große, blaue Prismen. — $C_7H_9N.HCl$. Sehr zerfließliche Blätter (OECHSNER). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PdCl_2$. Granatrothe Krystallmasse. — $(C_7H_9N)_2.PdCl_2$. Schwer löslich. — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle; zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung der unlöslichen Verbindung $(C_7H_9N)_2.PtCl_4$ (W.) [hellgelbe Blättchen (O.)]. — $C_7H_9N.HBr$. Zerfließliche Krystalle (O.).

Bei der Destillation von Cinchonin mit KOH erhielt OECHSNER (*Bl.* 35, 299) eine kleine Menge eines isomeren Lutidins, das bei 150—160° siedete und dessen Platindoppelsalz goldgelb war.

Hydrolutidin $C_7H_{15}N$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von β-Lutidin mit Natriumamalgam (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2401).

Aethylhydrolutidin $C_9H_{19}N = C_7H_{14}N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Hydrolutidin und C_2H_5J entsteht das Salz $C_7H_{14}N(C_2H_5).HJ$ (WYSCHNEGRADSKY). — Die freie Base siedet bei 175°. Sie liefert mit C_2H_5J ein Jodür, das von Kali nicht mehr zerlegt wird.

3. Collidine $C_8H_{11}N = (CH_3)_3.C_5H_2N$. 1. **α-Collidin.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 94, 360), der bituminösen Schiefer (WILLIAMS, *J.* 1854, 495), des Torfes (CHURCH, OWEN, *J.* 1860, 359). — Flüssig. Siedep.: 179°; spec. Gew. = 0,921 (A.). Siedep.: 179—180°; spec. Gew. = 0,9291 bei 0° (RICHARD, *Bl.* 32, 488). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht stark aromatisch. Die Salze sind meist zerfließlich und gummiartig; sie lösen sich in Alkohol. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Nach RICHARD ist das Platindoppelsalz ein braungelber, zäher Niederschlag, der sich nicht in Wasser löst.

Jodäthylat $C_8H_{11}N.C_2H_5J$ (ANDERSON). — $(C_{10}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$.

2. **β-Collidin.** *Bildung.* Bei der Destillation von Cinchonin mit Aetzkali (WILLIAMS, *J.* 1855, 550; OECHSNER, *Bl.* 34, 213). — Flüssig. Siedep.: 179° (RICHARD, *Bl.* 32, 488). Siedep.: 195—196° bei 753,5 mm; spec. Gew. = 0,96562 bei 0° (O.). Wirkt sehr giftig (MARCUS, OECHSNER, *Bl.* 37, 457). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. 1 ccm der wässrigen Lösung hält bei 60° 0,0213 g Salz (RICHARD). Orangerothes Krystallpulver; liefert beim Kochen mit Wasser ein gelbes Krystallpulver $(C_8H_{11}N)_2.PtCl_4$ (O.).

3. **Aldehydcollidin** (Aldehydin). *Vorkommen.* An Essigsäure gebunden im Vorlaufe des Fuselöls vom Rohspiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 77). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid (KRÄMER, *B.* 3, 262) oder Aethylidenbromid (TAWILDAROW, *A.* 176, 15) mit alkoholischem Ammoniak auf 160°. $4C_2H_4Cl.Cl + NH_3 = C_8H_{11}N + 8HCl$. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak auf 120° (BAEYER, ADOR, *A.* 155, 297). $4C_2H_4O.NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O + 3NH_3$. Daneben entstehen Paracollidin (B., A.), Pikolin und Lutidin (VOHL, *J.* 1870, 807). Bei der Destillation von Aldolammoniak (WÜRTZ, *Bl.* 31, 433). $2C_4H_8O_2.NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O + NH_3$. — Flüssig; riecht stark aromatisch. Siedep.: 179° (RICHARD, *Bl.* 32, 488); 180—182° (KRÄMER). Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und in Vitriolöl. Bildet mit Salzsäure Nebel. Wird von Natrium polymerisirt. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure Pikolindicarbonsäure. Verbindet sich direkt mit Brom zu einer öligen Verbindung. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 140° braunblaue Prismen $C_8H_{14}NJ_3$ (?), die bei der Zersetzung Collidin regeneriren (LADENBURG, *B.* 14, 232). — Die Salze sind meist löslich und krystallisiren schwer. Charakteristisch ist das schwerlösliche Pikrat, das aus heißem Wasser in regelmäßigen, viereckigen Tafeln krystallisirt (LADENBURG). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln oder trikline Prismen (BAEYER, ADOR). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 60° 0,0498 Thle. Salz (RICHARD). Zersetzt sich nicht bei 2-tägigem Kochen mit Wasser. — $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$.

Gelbe, lange Blätter; ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird bei 65° weich und schm 69—71° (HERZIG, *M.* 2, 404).

Jodäthylat $C_8H_{11}N.C_2H_5J$. Rhombische Tafeln, sehr löslich in Wass Alkohol (BAYER, ADOR). — $(C_8H_{11}N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Nadeln und Prismen.

Verbindung mit salzsaurem Glykol $C_{10}H_{16}NOCl = C_8H_{11}N.(OH.C_2H_4Cl$ *dung.* Collidin verbindet sich bei 100° sehr leicht mit salzsaurem Glykol (Wu 37, 194). — Die aus diesem Salz, durch Ag_2O, in Freiheit gesetzte Base reagi basisch und löst sich in Wasser. — Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene

4. **Paracollidin** $C_8H_{11}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Collidin, beim Erhi Aldehydammoniak (BAEYER, ADOR, *A.* 155, 307). — Flüssig. Siedep.: 220—230°. stechend aromatisch. Reducirt, in der Hitze, Silberlösung unter Spiegelbildung. Salze krystallisiren schwer; das Platindoppelsalz ist ein harziger Niederschlag.

Jodäthylat $C_8H_{11}N.C_2H_5J$. Syrup (B., A.). — Das Platindoppelsalz ist a

Basen $C_8H_{11}NO$. 1. **Aethoxylanilin** s. S. 894. — 2. **Anisamin** s. S. 1 3. **Aethoxylphenylamin** s. S. 1046.

5. **Parvoline** $C_9H_{13}N$. 1. **α-Parvolin.** *Bildung.* Bei der trocknen Destilla bituminösem Schiefer (WILLIAMS, *J.* 1854, 495), der Steinkohlen (THENIUS, *J.* 18 — Flüssig. Siedep.: 188°; spec. Gew. = 0,986 bei 22° (T.).

2. **β-Parvolin.** *Bildung.* Bei der Destillation von Cinchonin mit Kali (O *Bl.* 34, 214). — Siedep.: 220°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Braungelbes Krystallpulver

6. **Basen** $C_{10}H_{15}N$. 1. **Coridin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (T — Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 211°; spec. Gew. = 0,974 bei 22°. Wen in Wasser. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkel orangegelber, schwer löslicher Niedersch

2. **Camphimid** s. S. 1765. — 3. **Base** s. S. 1774.

7. **Basen** $C_{10}H_{15}NO$. 1. **Oxypentaldin** s. S. 231. — **Basen** s. S. 1297 und 1

8. **Rubidin** $C_{11}H_{17}N$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (THENIUS). — Siedep.: 230°; spec. Gew. = 1,017 (bei 22°). Die Salze röthen sich meisten Luft. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Röthliches, unlösliches Krystallpulver.

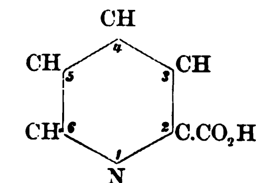
9. **Viridin** $C_{12}H_{19}N$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (THENIUS). — Siedep.: 251°; spec. Gew. = 1,024 bei 22°. — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grünbrau licher Niederschlag.

10. **Paradiconiin** $C_{16}H_{27}N$ s. S. 1933.

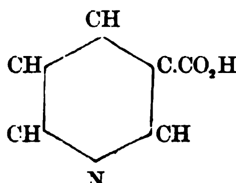
CCXXXVII. Monocarbonsäuren der Pyridinbasen C_nH_{2n-}


$C_nH_{2n-6}N.CO_2H$.

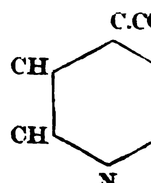
Diese Säuren entstehen bei der Oxydation (mit $KMnO_4$) der Homologen de und einiger Alkaloïde (Chinin, Cinchonin, Nikotin). Ihre Entstehung aus den I des Pyridins kann ebenso gedeutet werden, wie die Entstehung der Säuren (aus den Homologen des Benzols. In den höheren Pyridinbasen wird durch dation die Seitenkette in Carboxyl übergeführt. Sind mehrere Seitenketten so entstehen natürlich Di- und Tricarbonsäuren. Aus der Constitution des Pyrid sich, dass schon durch den Eintritt einer Carboxylgruppe in das Pyridinmo isomere Monocarbonsäuren entstehen müssen, dass 6 Dicarbonsäuren theoretisc sind u. s. w. Betrachten wir das Pyridin, dem Benzol analog, als ein re Sechseck und nehmen den Stickstoff an der Stelle 1 an, so lässt sich für d säure eine ähnliche Nomenklatur durchführen, wie für die aromatischen Ver überhaupt.



o-Pyridincarbonsäure



m-Pyridincarbonsäure



p-Pyridincarb

Die Pyridinmonocarbonsäuren sind fest, unlöslich in Aether und verbinden sich nicht blos mit Basen, sondern auch mit starken Säuren. Beim Glühen mit Kalk zerfallen sie in CO_2 und Pyridinbasen. Die Polycarbonsäuren verlieren beim Erhitzen für sich — oder besser durch Kochen mit Eisessig (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 14, 974) — CO_2 und gehen in Di-, resp. Monocarbonsäuren über. Die Polycarbonsäuren verbinden sich nicht mit starken Säuren.

Pyridincarbonsäuren $C_6H_5NO_2 = C_5H_4N.CO_2H$.

1. **Pikolinsäure** (p-Pyridincarbonsäure) ($N:CO_2H = 1:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von α-Pikolin mit $KMnO_4$ (WEIDEL, *B.* 12, 1992). — *Darstellung.* Man giefst 50 g Pikolin (Siedep.: 132—140°) in die siedende Lösung von 180 g $KMnO_4$ in 4500 ccm Wasser. Die farblose Flüssigkeit wird filtrirt, das Unlösliche wiederholt mit Wasser ausgekocht und die wässrigen Flüssigkeiten erst destillirt, um das nicht oxydirte Pikolin wieder zu gewinnen, und dann im Wasserbade, im CO_2-Strome, eingedampft (bis auf 2 l pro 200 g Pikolin). Hierauf wird mit H_2SO_4 genau neutralisirt, das gefällte Kaliumsulfat mit Alkohol gewaschen und die Filtrate zum Syrup verdunstet. Die nunmehr sich ausscheidenden Kaliumsalze werden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand in Wasser von 70° gelöst und mit Kpuferacetat versetzt. Hierdurch wird Pikolinsäuresalz gefällt, während das eingedunstete Filtrat, beim Kochen mit Kupferacetat und etwas Essigsäure, einen Niederschlag von Nikotinsäuresalz liefert. Das pikolinsaure Kupfer wird durch H_2S zerlegt, die wässrige Lösung mit Thierkohle gekocht und eingedampft. Die freie Säure krystallisirt man aus Wasser oder Alkohol um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 134,5—136°. Sublimirt in glänzenden Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2, Pyridin und etwas Dipyridin. Mit alkoholischem Kali ist die Zerlegung in CO_2 und Pyridin bei 240° ein glatte. Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam in NH_3 und Oxysorbinsäure $C_6H_8O_3$. Verbindet sich mit starken Mineralsäuren. — $NH_4.C_6H_4NO_2$. Grofse, trikline Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende, monokline Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_3H_2O$. Feine Nadeln; ist, einmal ausgeschieden, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen; viel schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Cd.\bar{A}_2$ (bei 120°). Kleine Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, blauviolette, metallglänzende Nadeln (charakteristisches Salz). — $C_6H_5NO_2.HCl$. Grofse, rhombische Krystalle. — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Grofse, glänzende, orangerothe, monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,0672 bei 21,8°.

2. **Nikotinsäure** (m-Pyridincarbonsäure) (?) ($N:CO_2H = 1:3$) (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von β-Pikolin mit $KMnO_4$ (WEIDEL, *B.* 12, 2004); von Nikotin mit HNO_3 (WEIDEL, *A.* 165, 330), mit Chromsäure (HUBER, *A.* 141, 277; *B.* 3, 849) oder mit $KMnO_4$ (LAIBLIN, *A.* 196, 134); von (Theeröl-)Lutidin mit $KMnO_4$ (WEIDEL); von (Cinchonin-)Lutidin mit CrO_3 (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 11, 187; HERZIG, *M.* 1, 43). Folgende Pyridindicarbonsäuren zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und Nikotinsäure: Cinchomeronsäure (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 117; 207, 226), Isocinchomeronsäure (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 16), Chinolinsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 13, 61). Berberonsäure zerfällt bei 215° in CO_2 und Nikotinsäure; ebenso das berberonsaure Dikaliumsalz bei 285° (FÜRTH, *M.* 2, 420). Das Nitril entsteht bei der Destillation von pyridinsulfonsaurem Natrium mit KCN (O. FISCHER, *B.* 15, 63). — *Darstellung.* Aus Pikolin — siehe Pikolinsäure (s. oben). Durch Erhitzen von saurem chinolinsauren Kalium auf 230° (SKRAUP, *M.* 2, 150). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 225° (HOOGEWERFF, DORP); 228—229° (WEIDEL, *B.* 12, 2004). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in heifsem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Sublimirt unzersetzt. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Pyridin. Wird von Natriumamalgam in NH_3 und Oxysorbinsäure $C_6H_8O_3$ (?) zerlegt. Liefert beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 120° CO_2, Pyridin und Bromoform (W.). Die wässerige Lösung der Nikotinsäure giebt mit Eisenvitriol keine Färbung und wird durch Bleizucker nicht gefällt.

Salze: LAIBLIN; WEIDEL, *A.* 165, 334. — $K.C_6H_4NO_2$ (bei 110°). Kleine Blättchen, in absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich (L.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine, monokline Prismen, die, einmal ausgeschieden, sich sehr schwer in Wasser lösen. — $Ag.C_6H_4NO_2$. Lange, feine Nadeln (aus siedendem Wasser) (L.). — Das Kupfersalz ist ein hellblaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag (W.).

$C_6H_5NO_2.HCl$. Kleine, monokline Krystalle oder Tafeln (WEIDEL, *B.* 12, 2005). — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Grofse, orangerothe, monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,1297 bei 21,8° (W.). — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.AuCl_3$. Kleine, leicht lösliche, gelbe Blättchen (L.). — $C_6H_5NO_2.HBr$. Gekrümmte Tafeln. — $C_6H_5NO_2.HNO_3 + H_2O$. Blätter oder kurze Prismen (W.).

Aethylester. Konnte nicht aus dem Silbersalz und C_2H_5J dargestellt werden. Eine krystallinische Verbindung $C_6H_4NO_2.C_2H_5.HCl$ scheint bei der Einwirkung des Nikotinsäurechlorides auf Alkohol zu entstehen (LAIBLIN). Der freie Aethylester ist flüssig.

Chlorid $C_6H_4NOCl.HCl$. *Bildung.* Beim Behandeln von nikotinsauren [...] PCl$_5$ (LAIBLIN). — Sublimirt in Nadeln. Sehr unbeständig. Fast unlöslich in [...] Aether, $CHCl_3$, Benzol Ligroïn. Verliert sehr leicht Salzsäure. Zerfällt mit [...] HCl und Nikotinsäure. Liefert mit NH_3 kein Amid.

Nitril $C_6H_4N_2 = C_5H_4N.CN$. *Darstellung.* Man destillirt 3 Thle. getrocknetes [...] sulfonsaures Natrium mit 1 Thl. KCN, versetzt das Destillat mit Natronlauge und [...] Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand abgepresst und aus Ligroïn um[...] (O. FISHER, *B.* 15, 63). — Nadeln. Schmelzp.: 48—49°. Verflüchtigt sich [...] gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, [...] Ligroïn. Wird durch conc. HCl bei 110—120° in NH_3 und Nikotinsäure gespalten. [...] mit HCl eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. — Das Platindoppelsalz [...] in Wasser ziemlich schwer lösliche, wenig gelb gefärbte Nadeln.

3. **Isonikotinsäure** (γ-Pyridincarbonsäure, o-Säure?). *Bildung.* Bei [...] dation von Lutidin (aus Knochentheer) mit $KMnO_4$ (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1. 4[...] folgenden Pyridindicarbonsäuren zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und γ-Pyridincarb[...] Cinchomeronsäure (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 112), Lutidinsäure (WEIDEL, [...] und Pyridindicarbonsäure (BOETTINGER, *B.* 14, 68). α-Pyridintricarbonsäure [...] beim Erhitzen in CO_2 und γ-Pyridincarbonsäure (SKRAUP, *B.* 12, 2332); [...] beronsäure bei 243° und das berberonsaure Monokaliumsalz bei 275° (FÜRT[...] 422). — *Darstellung.* Aus Lutidin — siehe Isocinchomeronsäure. Die löslichen [...] werden durch H_2S zerlegt, die Flüssigkeit eingedunstet und die auskrystallisirte Säure [...] mit $PbCO_3$ behandelt, um einen Rest an Lutidinsäure und Isocinchomeronsäure zu [...] Aus den löslichen Bleisalzen resultirt nun ein Gemenge von Nikotinsäure und γ-Pyrid[...] säure, das man durch Alkohol trennt (WEIDEL, HERZIG). — Feine, büschelförmig [...] Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen in Täfelchen, ohne vorher zu schmelzen. Sc[...] zugeschmolzenen Röhrchen bei 298—299° (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 207, 222); [...] (W., H.). Sehr schwer löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Wasser, [...] siedendem; fast unlöslich in kochendem Alkohol. Die wässrige Lösung giebt m[...] einen gallertartigen Niederschlag; mit Kupferacetat entsteht, in der Hitze, [...] grüner, krystallinischer Niederschlag, der fast unlöslich in Wasser ist.

Salz: WEIDEL, HERZIG; HOOGEWERFF, DORP (*A.* 207, 222). — $NH_4.C_6H_4N$[...] Nadeln (W., H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln, ziemlich löslich [...]

$C_6H_5NO_2.HCl$. Grofse, glänzende, monokline Säulen. — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.PtCl$[...] Hellorangegelbe, stark glänzende, monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,1568 bei 1[...] lich schwer löslich in Wasser.

2. Säuren $C_7H_7NO_2 = CH_3.C_5H_3N.CO_2H$. 1. **Pikolincarbonsäure.** *Bildu[ng]* [...] Erhitzen von Pikolindicarbonsäure (Uvitoninsäure) $C_8H_7NO_4$ auf 274° (BOETTIN[GER] [...] 67). — Schiefprismatische Krystalle (aus heifsem Wasser). Sublimirt beim Erh[...] zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, [...] lich in Aether, schwer löslich in Alkohol. Das Ammoniaksalz wird nicht g[...] Bleiacetat, giebt aber mit Kupferacetat einen dunkelblauen, krystallinischen, [...] Niederschlag. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Pyridindicarbonsäure. — C[...] (bei 160°). — $C_7H_7NO_2.HCl$. Glänzende, langgestreckte Säulen.

2. **Methylpyridincarbonsäure.** *Bildung.* Methylchinolinsäure $C_8H_5NO_4$ [...] 180—185° oder besser beim Kochen mit Eisessig in CO_2 und Methylpyridin [...] (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 14, 645). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Sch[...] bis 210°. Leicht löslich in heifsem Wasser, etwas weniger in kaltem; leich[t] [...] Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Cinchomeronsäure oxydirt.

CCXXXVIII. Dicarbonsäuren der Pyridinbasen C_nH_{2n-}[...] $C_nH_{2n-7}N(CO_2H)_2$.

1. Säuren $C_7H_5NO_4 = C_5H_3N(CO_2H)_2$. 1. **Cinchomeronsäure** ($N : CO_2H : CO_2H$ [...] *Bildung.* Entsteht, neben Cinchoninsäure u. a. Säuren, bei der Oxydation [...] nin (WEIDEL, *A.* 173, 96) oder Cinchonidin (WEIDEL, *J.* 1875, 772) mit HN[...] giebt bei der Oxydation mit HNO_3 nur Cinchomeronsäure (WEIDEL, SCHM[...] 1146). Die bei der Oxydation von Cotarnin entstehende Apophyllensäure zerfäll[t] [...] HCl bei 240° glatt in CH_3Cl und Cinchomeronsäure (GERICHTEN, *B.* 13, 1635 [...] pyridincarbonsäure wird durch $KMnO_4$ zu Cinchomeronsäure oxydirt (HOOGEWE[RFF] [...]

646); ebenso Chinolsäure beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 170° (WEIDEL, DT). Pyridintricarbonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Cinchomeronsäure EWERFF, DORP, *A.* 204, 106). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Chinin mit 25 bis n. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) 2—3 Tage lang (bis durch NH_3 keine Fällung mehr), dann wird die Säure abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade eingedampft. Nach agen saugt man die gebildeten Krystalle ab (die Mutterlauge giebt beim Kochen mit HNO_3 engen Cinchomeronsäure), bindet sie an Kalk, zerlegt das Calciumsalz mit HNO_3 und isirt die freie Säure aus salpetersäurehaltigem Wasser um (WEIDEL, SCHMIDT). — Man in flachen Schalen je 5 g Pyridintricarbonsäure auf 120—125° (bis der Gewichtsverlust)$^0/_0$ beträgt) und krystallisirt den Rückstand aus salzsäurehaltigem Wasser um (SKRAUP, 85). — Körner (aus reinem Wasser), Prismen (aus salzsäurehaltigem). Schmilzt ebhafter Gasentwickelung bei 258—259°. Fast unlöslich in Aether, wenig löslich ohol, sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in salpetersäurehaltigem. Zereim Erhitzen für sich in CO_2, γ-Pyridincarbonsäure und etwas Nikotinsäure und Glühen mit Kalk in CO_2 und Pyridin. Wird von Natriumamalgam in NH_3 und nsäure $C_7H_6O_5$ zerlegt. Wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt. — Mit Kupferacetat lie Säure, erst beim Erwärmen, einen flockigen Niederschlag, der beim Erkalten sich Locht man längere Zeit, so scheidet sich ein unlösliches, blaues, krystallinisches Salz harakteristisch).

lze: WEIDEL; WEIDEL, SCHMIDT; HOOGEWERFF, DORP; SKRAUP. — $Na.C_7H_4NO_4$. Körner (S.); sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (W., SCH.). — $Na_2.C_7H_3NO_4$ O. Tafeln (S.); ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.C_7H_3NO_4 + 3H_2O$. Nadeln oder gröfsere, monokline Krystalle (S.). Ist, einmal ausgeschieden, fast unlöslich ser. Hält $3^1/_2H_2O$ und krystallisirt rhombisch (H., D.; GERICHTEN). — $Ba.C_7H_3NO_4$ I_2O. Nadeln; schwer löslich in Wasser (W.; H., D). — $Cu.C_7H_3NO_4 + 4H_2O$. Dunkelkrystallinischer Niederschlag (H., D.). Fällt auch wasserfrei aus (W., vrgl. SKRAUP). — $_4NO_4$. Krystallinischer Niederschlag, aus einer salpetersäurehaltigen Lösung der Säure NO_3 (H., D.). — $Ag_2.C_7H_3NO_4$. Niederschlag.

$H_5NO_4.HCl$. Kurze, dicke, monokline Prismen (S.). Sehr schwer löslich in conc. Salzwird durch viel Wasser zersetzt. — $(C_7H_5NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystallblätter; ziemlich löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure (S.).

pophyllensäure $C_8H_7NO_4 = CO_2H.C_5H_3N(CH_3)\langle{CO \atop O}$. Bei der Oxydation von in (WÖHLER, *A.* 50, 24; ANDERSON, *A.* 86, 196), Bromtarkonin (GERICHTEN, *A.*)). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Cotarnin mit 1 Thl. conc. Salpetersäure und Wasser, bis durch Kali kein Cotarnin mehr gefällt wird, dann kühlt man ab, setzt Alko- l hierauf Aether hinzu (GERICHTEN, *B.* 13, 1635). — Krystallisirt aus kaltgesättigter z in wasserhaltigen Rhombenoktaëdern, aus heifsgesättigter Lösung in wasserfreien, Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 241—242° (G.). Unlöslich in Alkohol ether, schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. = 1,185) auf 240—250° in Methylchlorid und Cinchomeronsäure. Wird nicht geurch Bleiessig. — $Ag.C_8H_6NO_4$. Krystallpulver; leicht löslich in Wasser, unlöslich in l und Aether (A.). — $Ag.C_8H_6NO_4.AgNO_3 = CH_3.C_5H_3N(CO_2Ag)_2.NO_3$. Krystallinischer chlag; wenig löslich in Wasser. Explodirt heftig b. m Erhitzen.

romapophyllensäure $C_8H_6BrNO_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von arkonin mit Bromwasser, wobei zunächst Cuprin entsteht (GERICHTEN, *A.* 210, 91). $NO_3 + 16Br + 7H_2O = C_8H_6BrNO_4 + 15HBr + 3CO_2$. — *Darstellung.* Man verne kaltgesättigte, wässrige Lösung von (5 g) salzsaurem Bromtarkonin so lange mit Brom- (8—9 g Brom enthaltend), bis auch, bei längerem Stehen, ein bleibender, gelber Niederentsteht. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade, wobei sich der Niederschlag löst und üssigkeit braun wird (Färbt sich die Lösung braungrün, so fehlte es an Brom). Beim triren der Lösung krystallisirt Bromapophyllensäure aus, die man aus heifsem Wasser, Zusatz von Kohle, umkrystallisirt. — Derbe Prismen. Wird bei 100° wasserfrei und zt bei 204—205° unter heftiger Gasentwickelung und Schwärzung. Löslich in n Wasser, leichter in säurehaltigem, schwerer in kaltem Wasser und sehr schwer tem Alkohol. Etwas löslicher in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird Eisensalze nicht gefärbt. Wird von Bromwasser in Dibromapophyllin übergeführt. t beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200—210° in CO_2, $CH_3.Cl$ und eine Bromicarbonsäure (?), die in Nadeln krystallisirt, bei 199° schmilzt und sich leicht in n, schwer in kaltem Wasser löst. Das Baryumsalz der Bromapophyllensäure wird gefällt durch Blei-, Kupfer- und Silberlösung. — $Ba(C_8H_5BrNO_4)_2 + 3H_2O$. Kleine . Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Ist bei 100° wasserfrei. — [illegible] $BrNO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, hexagonale(?) Tafeln. [illegible]

aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt (WEIDEL, HERZIG). —
pischen Blättchen bestehend. Scheidet sich aus heifsen Lösunge
mit $1^1/_2 H_2O$ ab (W., H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, A
löst sich leicht in kochendem Wasser nur auf Zusatz einiger Tro
236° (W., H.). Sublimirt nur zum kleinsten Theile unzersetzt.
auf 245° in CO_2 und Nikotinsäure (W., H.). Wird beim Glühen
Pyridin zerlegt. Die wässrige Lösung wird durch Bleiacetat gefäl
steht eine charakteristische gelbrothe Färbung.

Salze: WEIDEL, HERZIG; RAMSAY, *J.* 1877, 437. — NH_4.C
Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser (W., H.). — $(NH_4)_2.C_7H_3NO$
äufserst löslich in Wasser. Geht bei 100° in das saure Salz über (W.
$^1/_2H_2O$. Feine Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich
$K_2.C_7H_3NO_4 + H_2O$. Krystallkörner, fast unlöslich in Alkohol (W.,
— $Mg.C_7H_3NO_4 + 5H_2O$. Haarfeine Nädelchen (W., H.). — Ca(C_7I
skopische Prismen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (W., H.).
Warzen; scheidet sich aus warmen Lösungen wasserfrei in feinen,
(W., H.). — $Ba.C_7H_3NO_4 + H_2O$ (R.). — $Mn.C_7H_3NO_4 + H_2O$ (R.).
Fällt, aus heifsen Lösungen, als hellblauer, krystallinischer Niederschl
schieden, unlöslich in Wasser (W., H.). — $Ag_2.C_7H_3NO_4 + 3H_2O$. Fl
schlag, unlöslich in heifsem Wasser (BÖTTINGER).

Methylester. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist
und CH_3J (RAMSAY). — Rhomboëdrische (?) Krystalle. Schmelzp.
artig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Chlorid $C_7H_3NO_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus der Säure und PCl_5 (
60,5—61°; Siedep.: 284°. Wenig löslich in Wasser; wird von Was
Wenig löslich in Aether.

Amid. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Ammoniak über
(RAMSAY). — Pulver. Schmelzp.: 295,5—297°. Unlöslich in Wa
löslich in Alkohol.

3. **Pyridindicarbonsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von
$KMnO_4$ (BÖTTINGER, *B.* 14, 68). — Rundliche Warzen (aus W
starker Gasentwickelung bei 234—235,5°. Ziemlich schwer lös
leicht in heifsem, wenig in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Gie
gelbröthliche Färbung. Das Bleisalz ist ein krystallinischer Ni
siedender Bleiessiglösung. Das Ammoniaksalz giebt erst bei
Kupferacetat einen blauen, krystallinischen Niederschag. Pyric
beim Erhitzen in CO_2 und γ-Pyridincarbonsäure.

$I_8N_2O_4 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ca(C_7H_4NO_4)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $I_3NO_4 + 3H_2O$. Krystallpulver. Scheidet sich aus heifsen Lösungen feinkörnig, mit $1H_2O$ [st, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_3NO_4 + 3H_2O$. Hellblau-, krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser.

- und γ-**Pyridindicarbonsäure.** Bei der Oxydation von Lutidin mit $KMnO_4$ er-RAMSAY (*J.* 1878, 438), aufser Isocinchomeronsäure, noch 2 Säuren, die aber ver-en sind von der Lutidinsäure von WEIDEL und HERZIG.

-Pyridindicarbonsäure $C_7H_5NO_4 + 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Oktaëder. Zer-)ei 244—245° in CO_2 und Pyridin. Löslich in 1000 Thln. Wasser; sehr wenig lös-ı Aether, leichter in Alkohol. — $Ca.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — Pb. $O_4 + 2H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Fe_2(C_7H_3NO_4)_3$. Weifslicher Niederschlag. $_2.C_7H_3NO_4$.

[ethylester. Zerfliefsliche Nadeln.

'hlorid. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 49°.

-Pyridindicarbonsäure. Seideglänzende, kleine Spiefse. Zerfällt bei 241—245° $)_2$ und Pyridin. 100 Thle. Wasser lösen 1,58 Thle.; leicht löslich in Alkohol und r. — $(NH_4)_2.C_7H_3NO_4$. Nadeln. — $Ca.C_7H_3NO_4 + H_2O$ (?). — $Ag_2.C_7H_3NO_4$. Flockiger schlag.

'hlorid. Erstarrt schwierig und schmilzt dann bei 88—89°; Siedep.: 265°.

ıbsorptionsspektrum der Pyridindicarbonsäuren: HARTLEY, *Soc.* 41, 46.

'olymere Pyridindicarbonsäure (Dipyridintetracarbonsäure) $C_{14}H_{10}N_2O_8$(?). *ung.* Bei der Oxydation von Dichinolin (CLAUS, *B.* 14, 1942). — Nadeln (aus m Wasser). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Löst sich schwer ther und scheidet sich aus dieser Lösung harzig aus. — $(Pb.C_7H_3NO_4)_2$. Farbloser schlag. — $(Ag_2.C_7H_3NO_4)_2$.

Chinolinsäure ($N : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Bei der Oxydation von lin aus Steinkohlentheer (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 12, 747) oder aus Cinchonin JEWERFF, DORP, *A.* 204, 117) mit $KMnO_4$. Bei der Oxydation von o- oder p-Tolu-lin mit $KMnO_4$ (SKRAUP, *M.* 2, 157). — Kurze, glänzende Prismen. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether und ıl. Zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Nikotinsäure (H., D., *B.* 13, 65). — $[_4NO_4 + 2H_2O$. Grofse, trikline Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, fast ich in absolutem Alkohol. Zerfällt bei 230° in CO_2 und nikotinsaures Kalium (SKRAUP). $.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Feine Nädelchen; äufserst löslich in Wasser, unlöslich in absolutem ol (SK.). — $Ba.C_7H_3NO_4 + H_2O$. Körnige Krystalle (SKRAUP). Sehr schwer löslich in Wasser. $_2.C_7H_3NO_4$. Gallertartiger Niederschlag; wird bald krystallinisch.

Beronsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von Berberonsäure mit Eisessig auf 140° rH, *M.* 2, 426). — Feine, glanzlose Krystalle (mikroskopische Prismen). Schmelzp.: Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, äufserst wenig löslich in m Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine Färbung und mit ıcker einen unlöslichen, flockigen Niederschlag. Kupferacetat bewirkt in der sieden-ösung einen hellgrünblauen Niederschlag, der in der Kälte sofort wieder verschwindet. 'euchte Säure röthet sich beim Liegen an der Luft. — $K.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Feine n (aus Alkohol von 50%). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in abso-Alkohol.

ıuren $C_8H_7NO_4$. 1. **Methylpyridindicarbonsäure** $CH_3.C_5H_2N(CO_2H)_2$. *Bildung.* er Oxydation von Aldehydcollidin (20 Thle.) mit einer (35 procentigen) Lösung von g) CrO_3 und Schwefelsäure (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 12, 1507). — Sehr feine Pris-schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Sublimirt zum Theil unzersetzt. mit Eisenvitriol eine röthlichgelbe Färbung. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in in und CO_2. — Das Kalksalz bildet feine, glänzende Nadeln, die sich sehr schwer ltem Wasser lösen. — Das Silbersalz ist ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Methylchinolinsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von Lepidin mit $KMnO_4$ IGS, *B.* 12, 983; 14, 103; HOOGEWERFF, DORP, *B.* 14, 645). — Rhombische Tafeln Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 186°. Schwer löslich in kaltem Wasser, in heifsem; sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässrige ıg der Säure giebt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung; sie wird durch Baryum-t flockig gefällt; mit Kupferacetat entsteht ein hellblauer Niederschlag, der sich nicht 'asser löst. Zerfällt bei 180° oder beim Kochen mit Eisessig in CO_2 und Methyl-incarbonsäure.

Salze: HOOGEWERFF, DORP, *B.* 14, 645. — $K.C_8H_6NO_4 + 3H_2O$. Krystallisirt, in der , in salpeterähnlichen Krystallen. Aus der Lösung des Salzes wird durch [illegible]

das Salz in Nadeln mit $2H_2O$ gefällt. — $Ag_2.C_8H_5NO_4 + 2H_2O$. Gallertartiger Nie der sich bald in ein Krystallpulver umwandelt.

3. **Pikolindicarbonsäure** (Uvitoninsäure) — s. S. 443.

3. **Collidindicarbonsäure** $C_{10}H_{11}NO_4$. *Bildung.* Der Diäthylester dieser Säure e beim Behandeln des Condensationsproduktes $C_{14}H_{21}NO_4$ (aus Acetessigsäureäthyles Aldehydammoniak) mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung (HANTZSCH, A. 21

Der **Diäthylester** $C_{14}H_{19}NO_4 = (C_2H_5)_2.C_{10}H_9NO_4$ ist flüssig. Siedep.: 30 bindet sich mit Säuren. — Die freie Säure zerfällt beim Erhitzen mit Kalk ga in CO_2 und Collidin.

CCXXXIX. Tricarbonsäuren der Pyridinbasen $C_nH_{2n-11}NO_6$ $C_nH_{2n-8}N(CO_2H)_3$.

Säuren $C_8H_5NO_6 = C_5H_2N(CO_2H)_3$.

1. **α-Pyridintricarbonsäure** (Carbocinchomeronsäure) $C_8H_5NO_6$ + *Bildung.* Bei der Oxydation von Chinin, Conchinin, Cinchonin, Cinchonidin mit (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 84; RAMSAY, DOBBIE, *Soc.* 35, 189); bei der O von Cinchonin mit Salpetersäure (WEIDEL, *A.* 173, 101; *B.* 12, 415) oder von C säure mit $KMnO_4$ (SKRAUP, *A.* 201, 308). Bei der Oxydation von Lepidin WERFF, DORP, *B.* 13, 1640) oder α-Oxycinchoninsäure (WEIDEL, COBENZL, 1 mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Man kocht Cinchonidin oder Chinidin mit etwas Kali Chamäleonlösung, bis diese nicht mehr einwirkt. Die Chamäleonlösung wird in kleinen zugesetzt und jedesmal gewartet, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Dann wird vom abfiltrirt, das Filtrat mit HNO_3 neutralisirt und stark eingedampft. Man filtrirt den denen Salpeter ab, fällt mit Baryumnitrat und zerlegt den Niederschlag genau mit H der Lösung krystallisirt zunächst Pyridintricarbonsäure, die man von einer Beimengung säure, durch Umkrystallisiren aus Wasser, befreit (HOOGEWERFF, DORP). — Dur rhombische Tafeln. Verliert bei 115—120° das Krystallwasser und schmilzt raschem Erhitzen, unter Zersetzung bei 249—250° (S.). 1 Thl. der wasserhalti löst sich bei 15° in 83,9 Thln. und bei 9,75° in 95,5 Thln. Wasser (H., D.). l lich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether u Giebt mit Eisenvitriol eine schwache rothe Färbung. Zerfällt beim Erhitzen oder besser durch Kochen mit Eisessig in CO_2 und Cinchomeronsäure. Wird von amalgam in NH_3 und Cinchonsäure $C_7H_6O_5$ gespalten. Wird von conc. HNO_3 lischer Chamäleonlösung kaum angegriffen, wird aber von saurer Chamäleonlö oxydirt. — $K_3.C_8H_2NO_6 + 3H_2O$. Blättchen (H., D.). Zerfliefslich; unlöslich in A R.). — $Ca_3(C_8H_2NO_6)_2 + 14H_2O$. Warzen (H., D.). Hält $13H_2O$ (S.). Schwer Wasser. Wird erst bei 250° wasserfrei. Hinterlässt beim Behandeln mit Essigsäure linisch-faserige Salz $Ca.C_8H_3NO_6 + 2^1/_2H_2O$ (S.). — $Ba_3(C_8H_2NO_6)_2 + 16H_2O$. Wird d des Ammoniaksalzes mit Baryumacetat als fast unlöslicher Niederschlag erhalten. D der freien Säure mit Baryumacetat dargestellt, hält es meist $12H_2O$ (H., D.). — Cd_3. $+ 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure (W $Cu.C_8H_3NO_6 + 3^1/_2H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit $CuCl_2$ u. s. w. in hellbla skopischen, hexagonalen Prismen erhalten; bei Gegenwart von etwas Salzsäure wi $Cu(C_8H_4NO_6)_2 + 2H_2O$ gefällt. Mit Kupferacetat wird das neutrale Salz $Cu_3(C_8$ $9H_2O$ als hellblauer, schleimiger Niederschlag erhalten (S.). — $Ag_3.C_8H_2NO_6 + 2H_2O$ Niederschlag (H., D.). Bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf und hinterlässt blätterähnliche, schwarzgrüne Masse. Aus der Auflösung dieses Salzes in verdünnter Salpetersäure krystallisirt das Salz $Ag_2.C_8H_3NO_6 + H_2O$ (S.). Dasselbe Salz erhält Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$ (H., D.). Wird die Lösung des neutralen Sa dünnter Salpetersäure eingedampft, so erhält man das Salz $Ag.C_8H_4NO_6.C_8H_5NO_6$ + zugespitzten Säulchen (H., D.).

Der **Aethylester**, aus der Säure mit Alkohol und HCl bereitet, krystallisi RAMSAY).

Chlorid. *Darstellung.* Aus der Säure und PCl_5 (SKRAUP). — Siedep.: 20 40° mm. Zerfällt mit Wasser heftig in HCl und Pyridintricarbonsäure.

2. **Berberonsäure** $C_8H_5NO_6 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation vo mit HNO_3 (WEIDEL, *B.* 12, 410; FÜRTH, *M.* 2, 416). — *Darstellung.* M 1 Thl. Berberin mit 8—10 Thln. conc. Salpetersäure, mäfsigt die nach einiger Zei

…e Reaktion durch Kühlen und kocht dann, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr auftreten. …verdunstet man die Lösung zum Syrup, saugt nach einigen Tagen die gebildeten Krystalle …krystallisirt die Säure zunächst aus Wasser um und bindet sie dann an Kalk. Das …salz wird durch verdünnte Salzsäure zerlegt. — Trikline Prismen. Wird bei 215° …und schmilzt bei 243° (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, …ntlich auf Zusatz einiger Tropfen Säure. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, …lich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Liefert mit HCl eine krystallisirte Verbindung, …ich bei 100° zersetzt. Giebt mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung und mit Blei…er einen unlöslichen Niederschlag. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und …lin. Zerfällt beim Erhitzen auf 215° in CO_2 und Nikotinsäure; ebenso das Dikalium… bei 285°. Das Monokaliumsalz zerfällt bei 275° und ebenso die freie Säure bei 243° …O_2 und Isonikotinsäure. Durch Erhitzen von Berberonsäure mit Eisessig auf 140° Beronsäure (Pyridindicarbonsäure) gebildet. — $K.C_8H_4NO_6 + 1^1/_2H_2O$. Glänzende …ln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, unlöslich in Alkohol (FÜRTH). — …$_3H_3NO_6 + 3H_2O$. Glänzende, rhombische Tafeln (F.). — $K_3.C_8H_2NO_6 + 4^1/_2H_2O$. Große …en; leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr zerfließlich — $Ca_3(C_8H_2NO_6)_2 + 8H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, fast …lich in Wasser. — $Cd_3(C_8H_2NO_6)_2 + 4H_2O$. Atlasglänzende Nadeln, sehr schwer lös… in siedendem Wasser. — $Ag_3.C_8H_2NO_6$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in …ser.

β-Pyridintricarbonsäure $C_8H_5NO_6 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von …lindicarbonsäure (Uvitinsäure) (BÖTTINGER, *B.* 13, 2048) oder Aniluvitoninsäure …TTINGER, *B.* 14, 134) mit $KMnO_4$. — Langgestreckte Tafeln (aus schwefelsäurehaltigem …ser) oder sehr lange Nadeln (B., *B.* 14, 69). Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt …n unter Zersetzung bei 244°. Sehr leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenvitriol violettrothe Färbung und mit Kupferacetat eine grünlichblaue Fällung. — $Ba_3(C_8H_2NO_6)_2$ … H_2O. Die freie Säure liefert mit Baryumacetat einen voluminösen, amorphen Niederschlag, sich beim Erwärmen in feine Nadeln umwandelt. Das Salz ist unlöslich, selbst in heißem …ser.

CCXL. Basen $C_nH_{2n-7}N$.

…ase C_6H_5NO s. Phenylsenföl S. 914.

…asen $C_9H_{11}N$.

Hydromethylketol s. S. 2004. — 2. **Tetrahydrochinolin** s. S. 2009. — 3. **Ver…dung aus Aceton und Anilin** s. S. 926. — 4. **Styrylamin** s. S. 1374.

…etrahydromethylchinolin $C_{10}H_{13}N = C_6H_4\langle^{CH_2.CH_2}_{NH.CH(CH_3)}$. *Bildung.* Man behandelt …hylphenylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ mit rauchender Salpetersäure bei —15° und …cirt die entstandene Nitroverbindung mit Zinkstaub und NH_3 (oder Sn und HCl?) …KSON, *B.* 14, 890). — Oel. Siedep.: 243—246° bei 699 mm. Wird durch $KMnO_4$ …t oxydirt. — $C_{10}H_{13}N.HCl$. Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Körnig-krystallinisch. Wird von Wasser zersetzt.

Base $C_{10}H_{13}NO_2$ s. Anethol S. 1298.

…mylidenanilin $C_{11}H_{15}N$ s. S. 925.

…ehydropentacetonamin $C_{15}H_{23}N$ s. S. 246.

…holesterylamin $C_{26}H_{45}N$ s. S. 1376.

CCXLI. Basen $C_nH_{2n-9}N$.

…ase C_7H_5N s. S. 1645.

…asen C_8H_7N. 1. **Indol** s. S. 1485. — 2. **Conilin** C_8H_7N s. S. 1931.

Anhydrobasen C_8H_7NO s. S. 1186.

…ethylketol $C_9H_9N = C_6H_4\langle^{CH}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Durch Reduktion von o-Nitro…ylaceton. $C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.CH_3 + H_6 = C_6H_4(NH_2).CH_2.CO.CH_3 + 2H_2O$ und

$C_6H_4(NH_2).CH_2.CO.CH_3 = C_9H_9N + H_2O$ (BAEYER, JACKSON, *B.* 13. 1S… *stellung.* Phenylaceton wird bei 0° in rauchende Salpetersäure eingetragen, … Wasser gegossen, dann mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man … Aether ab und schüttelt das zurückbleibende Oel mit NH_3 und Zinkstaub. … das Ammoniak weg und destillirt das Methylketol mit Wasserdämpfen über (JACK… 879). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 59°. Destillirt unzersetzt. … = 4,75 (ber. = 4,54) (TREADWELL, *B.* 14, 1466). Ziemlich schwer löslich in heißem … sehr leicht in Alkohol und Aether. Riecht wie Indol. Färbt einen mit Salz… feuchteten Fichtenspahn roth. Leicht löslich in kalter Salzsäure; zersetzt … Kochen mit conc. Salzsäure. Färbt sich mit salpetriger Säure gelb und gi… einiger Zeit einen gelben, pulverigen Niederschlag. Wird von $KMnO_4$ zu Acetyl… benzoësäure oxydirt. Natriumamalgam wirkt nicht ein; mit Sn und HCl entsteht Hydromethylketol. — Das Pikrat krystallisirt in sehr feinen, gelbrothen Na… $(C_9H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln; wird durch Wasser in seine Bestandtheile zer… legt (J.).

Acetylmethylketol $C_{11}H_{11}NO = C_9H_8N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man koch… ketol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JACKSON). — Farblose Nadeln (aus … Schmelzp.: 195—196°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Benzol. Sehr schwache Base. Wird von kochender Natronlauge nicht veränd… durch Kochen mit conc. Salzsäure verseift. Nimmt direkt Brom auf.

Hydromethylketol $C_9H_{11}N = C_6H_4\langle{CH_2 \atop NH}\rangle CH.CH_3$. *Darstellung.* Man … Methylketol mit Zinn und Salzsäure, bis die Lösung Fichtenholz nicht mehr röthet, … dann mit Natron und destillirt mit Wasserdämpfen (JACKSON, *B.* 14, 883). — … riechendes Oel. Schwerer als Wasser. Starke Base. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. … Nadeln (aus Salzsäure). Wird durch Wasser zersetzt.

Nitrosohydromethylketon $C_9H_{10}N(NO)$. *Darstellung.* Man versetzt ei… von salzsaurem Hydromethylketol mit (1 Mol.) Natriumnitrit (JACKSON). — Gelbe … (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54—55°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in … Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Liefert mit Sn und H… Hydromethylketol.

Acetylhydromethylketol $C_{11}H_{13}NO = C_9H_{10}N(C_2H_3O)$. Nadeln (aus … Schmelzp.: 55—56° (J.). Nicht sehr leicht löslich in Ligroïn, leicht in den meisten … mitteln außer in Wasser. Schwache Base.

4. **Base** $C_{10}H_{11}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Pyrrol, Methylamin u. s. w. … Destillation des Nikotinchlorzinkdoppelsalzes mit Kalk (LAIBLIN, *A.* 196, 172). — … durchdringend, wiederlich riechende, gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 250—270°. … löslich in Wasser und schwerer als dieses. Die salzsaure Lösung färbt sich bei… mit $PtCl_4$ intensiv dunkelroth (empfindliche Reaktion). — $(C_{10}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. … rother Niederschlag, leicht löslich in warmem, verdünntem Alkohol, sowie in verdünnter … säure mit intensiver, karminrother Farbe.

Base $C_{10}H_{11}NO$ s. Anethol S. 1298.

5. **Carbazolin** $C_{12}H_{15}N$ s. S. 1236.

6. **Benzaldiacetonamin** $C_{13}H_{17}NO$ s. S. 956.

7. **Vanillodiacetonamin** $C_{14}H_{19}NO$ s. S. 1661.

8. **Base** $C_{15}H_{21}NO_2$ s. Zimmtsäureäthylester S. 1406.

9. **Thioanhydrobasen** $C_nH_{2n-9}NS$ s. S. 1186.

CCXLII. Carbonsäure der Basen $C_nH_{2n-9}N$.

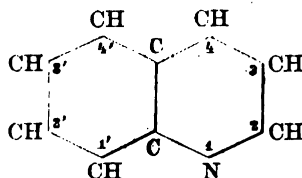
Chinolsäure $C_9H_6N_2O_4 = C_9H_6(NO_2)NO_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation … chonin mit HNO_3 (WEIDEL, *A.* 173, 91). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. … mit 7—8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zum Sieden, entfernt das Feuer … stürmische Reaktion eintritt und kocht dann noch (70—80 Stunden lang), unter … neuerung der Säure, bis die Lösung mit NH_3 einen, im Ueberschusse von Ammoniak … Niederschlag liefert. Dann wird die Säure abdestillirt, der Rückstand im Wasserbade … Syrup eingedickt, hierauf mit Wasser zum dünnen Syrup angerührt und endlich mit

i auf $^1/_2$ kg Cinchonin) vermischt. Hierbei fällt Chinolsäure aus; den Rest gewinnt man Ausschütteln der Lösung mit Aether. Die Säure wird in nicht zuviel concentrirter heißer ure gelöst; beim Erkalten krystallisirt salzsaure Chinolsäure, die man auf Thonplatten, et, mit verdünnter Salzsäure und Thierkohle kocht und dann mit viel kaltem Wasser — Wollige, glanzlose Kryställchen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in säure-em Wasser; äußerst schwer löslich in Alkohol. Die feste Säure löst sich in einem en Alkali mit karminrother Farbe, die bald verblasst (charakteristisch). Sublimirt am kleineren Theile unzersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 180° romchinolin. Wird von Sn und HCl in ein harziges Amidoprodukt übergeführt. beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure, im Rohr auf 170°, zu Cinchomeronsäure rt (WEIDEL, SCHMIDT, *B.* 12, 1152). — Die Salze krystallisiren schlecht — $Ag.C_9H_5N_2O_4$. tartiger Niederschlag; wird beim Stehen krystallinisch.

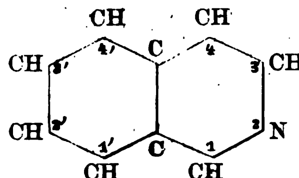
$_9H_6N_2O_4.HCl$. Lange Nadeln; zerfällt mit viel Wasser in HCl und Chinolsäure. — $N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangegelbe Nadeln.

CCXLIII. Basen $C_nH_{2n-11}N$ (Chinolinbasen).

ei der Destillation von Chinin oder Cinchonin mit Kali entstehen, neben Pyridin-, Chinolinbasen. Eine Reihe isomerer Basen findet sich im Steinkohlentheer. Die itution dieser Basen lässt sich mit jener das Naphtalins vergleichen. Wie aus ereinigung zweier Benzolringe das Naphtalinmolekül hervorgeht, so können die linbasen betrachtet werden als eine Aneinanderlagerung eines Pyridinmoleküls an Benzolring. $C_6H_6 + C_4H_2 = C_{10}H_8$ und $C_5H_5N + C_4H_2 = C_9H_7N$. Da aber im inring ein Stickstoffatom vorkommt, so folgt, dass schon das Anfangsglied in 2 iso-i Modifikationen vorkommen muss:



Chinolin (α-Reihe)



Leukolin (β-Reihe).

ler Zersetzung der Alkaloïde durch Kali entstehen nun ausschließlich Basen der he, im Steinkohlentheer finden sich ausschließlich Basen der β-Reihe. Die Basen Reihen sehen sich sehr ähnlich, gehen auch häufig einerlei Reaktionen ein. Sei scheiden sich aber ganz wesentlich durch ihr Verhalten gegen Alkyljodide, mit denen ie Basen der α-Reihe Farbstoffe bilden.

-Chinolin entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Glycerin und H_2SO_4 oder besser nilin mit Nitrobenzol, Glycerin und $H_2SO_4.2C_3H_8O_3 + C_6H_5.NO_2 + C_6H_5.NH_2 =$ $N + 7H_2O + O$. Wendet man Homologe des (Nitrobenzols und) Anilins an, so hen Homologe der α-Chinolinreihe, welche Alkyle (Methylgruppen) im Benzolkern —) enthalten. Die bei der Destillation von Cinchonin mit Kali entstehenden (iso-) Homologen des Chinolins haben Seitenketten in dem stickstoffhaltigen Rest N —). Die Bildungsweise der Chinoline aus Basen, Glycerin und H_2SO_4 ist eine neine und gelingt auch beim Naphtalidin (SKRAUP, *M.* 2, 153). Sie beruht offen-uf der Einwirkung von zunächst aus dem Glycerin gebildetem Aldehyd (Akroleïn). $NH_2 + C_3H_4O + O_2 = C_9H_7N + 2H_2O$. Der zur Oxydation nöthige Sauerstoff wird Nitrobenzol entnommen (DÖBNER, MILLER, *B.* 14, 2816). In gleicher Weise erhält aus Anilin, Paraldehyd, Nitrobenzol und H_2SO_4 die Base $C_{10}H_9N = C_6H_5.NH_2 +$ $_4O + O - 3H_2O$.

Die Chinolinbasen erinnern in ihrem Verhalten an die Pyridinbasen. Wie diese lten sie sich gegen Alkyljodide als Nitrilbasen und bei der Oxydation liefern sie incarbonsäuren.

sen C_9H_7N.

Chinolin. *Bildung.* Bei der Destillation von Chinin (GERHARDT, *A.* 42, 310),

Cinchonin oder Strychnin (GERHARDT, *A.* 44, 279) mit Kali. Hierbei entsteht [illegible] und dessen Homologe; beim Behandeln von Cinchonin mit Kali und [illegible] Chinolin gebildet (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2318). Beim Ueberleiten [illegible] anilin über glühendes Bleioxyd (KÖNIGS, *B.* 12, 453. $C_6H_5.NH(C_3H_5)$ = [illegible] Bei der trockenen Destillation von Akroleïnanilin oder besser durch Er[illegible] (1 Thl.) Anilin mit ($1\frac{1}{2}$—2 Thl.) H_2SO_4 und (1 Thl.) Glycerin auf 180—[illegible] 13, 911) und durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin und Nitrobenzol [illegible] benzoësäure (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 535) mit Glycerin und Schwefelsäure [illegible] *M.* 1, 317). Beim Glühen von Aniluvitoninsäure mit Natronkalk (BÖTTINGER, [illegible] 2165); beim Glühen von Cinchoninsäure mit Kalk (KÖNIGS, *B.* 12, 98). Chinolin [illegible] sich im „Stuppfett", einem Nebenprodukt bei der Destillation der Queck[illegible] Idria (GOLDSGHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 17). — Die Constitution des Chinolins [illegible] bindung) ergiebt sich aus der Bildung desselben durch Reduktion von [illegible] (s. d.). — *Darstellung.* Man mischt 24 g Nitrobenzol mit 38 g Anilin, 120 g [illegible] 100 g Vitriolöl und erhitzt anfangs vorsichtig, da sonst eine sehr stürmische Reaktion [illegible] Dann erhitzt man noch einige Stunden am Kühler, verdünnt hierauf mit Wasser, [illegible] Nitrobenzol ab, giebt endlich zum Rückstande Natron und destillirt auch das [illegible] Wasserdämpfen über. Zur Reinigung wird dasselbe fraktionnirt und dann durch [illegible] Thln.) Alkohol und Zufügen von (1 Mol.) H_2SO_4 als saures Sulfat niedergeschlagen. [illegible] kocht es mit Chromsäuregemisch (SKRAUP, *M.* 2, 141). — Flüssig. Siedep.: [illegible] 746,8 mm (SKRAUP); 240,4—241,3° (cor.) bei 750,1 mm (KRETSCHY, *M.* 2, [illegible] Gew. = 1,1081 bei 0°, = 1,0947 bei 20°, = 1,0699 bei 50° (SKRAUP); = 1,084 bei [illegible] EIS, *A.* 52, 135); = 1,1055 bei 0°, = 1,0965 bei 11,5° (OECHSNER, *Bl.* 37, 209). Ab[illegible] spektrum: HARTLEY, *Soc.* 41, 47. — Erstarrt in einem Kältegemisch aus feste[illegible] säure und Aether (KR.). Sehr hygroskopisch; bleibt Chinolin längere Zeit [illegible] Glocke, über Wasser, stehen, so nimmt es Wasser auf entsprechend der Formel [illegible] + $1\frac{1}{2}H_2O$. Dieses Hydrat trübt sich bei Blutwärme (HOOGEWERFF, DORP, [illegible] Wird von Chromsäuregemisch nur sehr schwer oxydirt; mit $KMnO_4$ entsteht [illegible] Chinolinsäure. Beim Kochen mit Ammoniak und Zinkstaub werden Hydro[illegible] Tetrahydrochinolin gebildet. Eine Lösung von Chinolin in CS_2 liefert mit Brom [illegible] bromchinolin und mit Jod Chinolinjodid. Bei direkter Einwirkung von Brom auf [illegible] werden orangerothe Krystalle erhalten: $C_9H_7N.Br_2$ und $C_9H_6BrN.Br_2$ (GR[illegible] 37, 433). CS_2 ist bei 250° ohne Wirkung auf Chinolin; Schwefel reagirt aber [illegible] 200° lebhaft ein (CLAUS, ISTEL, *B.* 15, 824). — Durch Behandeln mit Natrium [illegible] geht Chinolin in Dichinolin über. Liefert beim Erhitzen mit Natrium α-Dichi[illegible] $C_{18}H_{12}N_2$ und beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 240° β-Dichinolylin [illegible] Chinolin wirkt antiseptisch, antizymotisch u. s. w. (DONATH, *B.* 14, 178), [illegible] selbst in 5-procentiger Lösung, nicht die Alkoholgährung des Zuckers (DONATH, [illegible] 1770). — Reaktionen des Chinolins: DONATH, *B.* 14, 1771.

Salze: BROMEIS; WILLIAMS, *J.* 1856, 533; SCHIFF, *A.* 131, 112. — [illegible] Zerfliefsliche, kleine Warzen. Schmelzp.: 93—94°. In jedem Verhältniss löslich in [illegible] absolutem Alkohol, sehr löslich in heifsem Aether und Benzol, weniger in kaltem [illegible] (OECHSNER). — $(C_9H_7N)_2.ZnCl_2$. Gypsähnliche Säulen (S.). — $(C_9H_7N.HCl)_2.ZnCl_2$ [illegible] (S.). Schwer löslich, daher zur Reinigung von Chinolin geeignet. — $C_9H_7N.HCl.CdCl_2$ [illegible] (W., *J.* 1855, 521). Lange Nadeln (aus Alkohol). — $(C_9H_7N.HCl)_2.SnCl_4 + 2H_2O$. [illegible] Nadeln (S.). — $C_9H_7N.SbCl_3$. Krystallinisch (S.). — $C_9H_7N.HCl.SbCl_3$. Lange Nadeln [illegible] $(C_9H_7N.HCl)_3.BiCl_3$. Rhombische Prismen (S.). — $(C_9H_7N.HCl)_2.UrO_2Cl_2$. Kurze, gelbe [illegible] — $(C_9H_7N.HCl)_2.PdCl_2$. Kastanienbrauner, krystallinischer Niederschlag. — C_9H_7N[illegible] Wird als blassgelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten, beim Kochen von Chino[illegible] $PtCl_2$ (WILLIAMS, *J.* 1858, 357). Löslich in Chinolin; aus dieser Lösung wird durch [illegible] Salz $(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_2$ gefällt. — $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellorangegelber Niede[illegible] krystallisirt aus heifser, verdünnter Salzsäure in Nädelchen (SKRAUP). Krystallisirt aus [illegible] Wasser in kleinen gelben Nadeln mit $1H_2O$ (BAEYER, *B.* 12, 1322). Löslich in [illegible] kalten Wassers (W.); bei 11° löst sich 1 Thl. wasserfreies Salz in 1363 Thln. Wa[illegible] vrgl. HOOGEWERFF, DORP, *R.* 1, 11). Schmelzp.: 225°. — $C_9H_7N.HCl.AuCl_3$. Kanar[illegible] Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_7N.J_2$. *Darstellung.* Durch Eintra[illegible] Jod in eine Lösung von Chinolin in CS_2 (CLAUS, ISTEL, *B.* 15, 824). — Dunkelgrüne, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und verdünnten Mineralsäuren. Wird von Natriumamalgam in Dichinolin (?) übergeführt. $(C_9H_7N)_2.CdJ_2$ (S.). — $C_9H_7N.HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). — $(C_9H_7N)_2.Hg(NO_3)_2$ [illegible] linischer Niederschlag (S.). — $(C_9H_7N)_2.AgNO_3$. Nadeln (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 1, [illegible] — $(C_9H_7N)_2.H_2Cr_2O_7$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden, gelben [illegible] (charakteristisch). Schmelzp.: 164—167°. Explodirt bei raschem Erhitzen. 1 Thl. löst [illegible] 10,5° in 274,5 Thln. Wasser (H., D. R. 1, 13). — Dioxalat $C_9H_7N.C_2H_2O_4$. Seide[illegible]

ɔ (aus Alkohol). — Tartrat $3C_9H_7N.4C_4H_6O_6$. Grofse, flache, rhombische (?) Nadeln (aus ol). Schmilzt unter Zersetzung bei 125° (FRIESE, *B.* 14, 2805). — $(C_9H_7N)_2.HgCy_2$. Lange n (S.). — Pikrat. Feine, hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 203° (GOLD-EDT, SCHMIDT). — Salicylat $C_9H_7N.C_7H_6O_3$. Röthlichgraues, wenig krystallisirtes Pulver SE).

Chinolinjodmethylat $C_9H_7N.CH_3J$. *Bildung.* Aus Chinolin und CH_3J (WILLI-*J.* 1856, 534). — Grofse, schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 72° COSTE, *B.* 15, 192). Liefert beim Behandeln mit Ag_2O die wenig beständige, alkalisch reagirende, in Wasser leicht lösliche, freie

Base $C_9H_7N.CH_3.OH$. Die freie Base nimmt 1 Mol. Brom auf, ohne sich zu röthen, verlich nach der Gleichung: $2C_9H_7N(CH_3).OH + 2Br = C_9H_7N(CH_3)Br + C_9H_7N(CH_3)(OBr)$ O. Die gebromte Lösung reagirt neutral; mit Pikrinsäure giebt sie einen Nieder-g des Pikrates $C_9H_7N(CH_3).OC_6H_2(NO_2)_3$. — Kali scheidet aus dem Jodür $C_9H_7N.CH_3J$, in der Kälte, ein Oel ab, das bei der Destillation, neben Dimethylanilin (KÖRNER, , 548, 551), eine bei 240° siedende Base $C_9H_6(CH_3)N$ liefert (SKRAUP, *M.* 1, 317). Nach LA COSTE scheidet sich beim Stehen einer Lösung des Jodürs $C_9H_7N.CH_3J$ Natronlauge flockiges Chinolinmethyloxyd $[C_9H_7.N(CH_3)]_2O$ ab, das schon unter ı einem rothbraunen Harze schmilzt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol besonders in Aether löst. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich in krystalli-n Krusten aus, die sich beim Trocknen röthen. Es scheint mit Wasserdämpfen ig zu sein. Mit HJ giebt es wieder das Jodür $C_9H_7N.CH_3J$ und mit HCl und $PtCl_4$ Doppelsalz $(C_9H_7N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — $(C_{10}H_{10}NCl)_2.PtCl_4$. Wenig löslich. — Pikrat $N.OC_6H_2(NO_2)_3$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, hellgelben Nadeln. lzp.: 163—165° (LA COSTE).

odäthylat $C_9H_7N.C_2H_5J$. Grofse, blassgelbe Krystalle (WILLIAMS). Liefert beim deln mit Ag_2O die freie Base, die stark kaustisch ist und sich beim Erwärmen asserbade karmoisinroth färbt. Eine Lösung des schwefelsauren Salzes färbt sich Eindampfen roth und dann fast schwarz. Der Rückstand ist kupferglänzend wie ɔ und giebt, nach dem Lösen in Wasser, mit Kali einen röthlich-violetten Nieder-;. — Aehnliche Produkte entstehen aus Chinolin und Aethylsulfat oder Methylsulfat), *J.* 1857, 405). — $(C_{11}H_{12}N.Cl)_2.PtCl_4$. Goldgelber, wenig löslicher Niederschlag.

Bromäthylchinolinbromid $C_{11}H_{11}NBr_2 = C_9H_7N(C_2H_4Br).Br$. *Bildung.* Beim Er-en von Chinolin mit (1 Mol.) Aethylenbromid auf 75—80° (BEREND, *B.* 14, 1349). adeln (aus absolutem Alkohol). — $C_{11}H_{11}NBr.Cl$. Entsteht durch Schütteln des ids mit AgCl. — $(C_{11}H_{11}NBr.Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Nadeln (aus conc. Salzsäure).

Aethoxylchinolinchlorid $C_{11}H_{12}NClO = C_9H_7N(C_2H_4.OH).Cl$. *Bildung.* Durch zen von Chinolin mit salzsaurem Glykol und etwas Wasser auf 100° (WÜRTZ, *Bl.* 94). — Das Chlorid krystallisirt in Prismen. — $(C_{11}H_{12}NOCl)_2.PtCl_4$. Lachsgelbes Krys-lver, löslich in viel kochendem Wasser. — $C_{11}H_{12}NOCl.AuCl_3$. Kleine, spitze, gelbe boëder, wenig löslich in siedendem Wasser.

Chinolinjodisoamylat $C_9H_7N.C_5H_{11}$. Gelbgrüne, metallglänzende Krystalle (KRET-, *M.* 2, 82). Liefert beim Kochen mit Kali Cyanin. — $(C_{14}H_{18}NCl)_2.PtCl_4$ (WILLIAMS).

Chinolincyanin $C_{28}H_{35}N_2J$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinolinjodisoamylat Kali (HOFMANN, *J.* 1862, 351; NADLER, MERZ, *Z.* 1867, 343). $2(C_9H_7N.C_5H_{11}J)$ HO $= C_{28}H_{35}N_2J + KJ + H_2O$. — Cantharidengrüne, orthorhombische Tafeln (aus ıol). Bei raschem Abkühlen werden messinggelbe, trikline Krystalle erhalten (N., M.). lich in Wasser und Aether, leicht löslich in warmem Alkohol. Silberoxyd scheidet s die freie Base $C_{28}H_{36}N_2O$ ab, eine zähe, bronzefarbene Masse. — $C_{28}H_{35}N_2Cl$. *tellung.* Aus Cyanin und AgCl (NADLER, MERZ). — Blaue Prismen (aus heifsem Wasser). lich in Aether, leicht löslich in Alkohol. — $C_{28}H_{36}N_2Cl_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — $_5N_2J.2HCl$. Farblose Schuppen; geht bei 100° in das bronzefarbene Salz $C_{28}H_{35}N_2J.HCl$ (N., M.). — $C_{28}H_{35}N_2.NO_3 + H_2O$. Wird aus Cyanin und $AgNO_3$ dargestellt (N., M.). rhombische, glänzende, bronzefarbene Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Aether und ltem Wasser. — $C_{28}H_{35}N_2.NO_3.2HCl$. Farblose Nadeln; — $C_{28}H_{35}N_2.NO_3.HCl$. Blau. — $_{35}N_2)_2SO_4 + 2H_2O$. Wird durch Auflösen von Cyanin in Vitriolöl erhalten. Krystallisirt eifsem Wasser in blauen Nadeln.

Verbindung $C_{56}H_{68}N_4S_3O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cyannitrat $C_{28}H_{35}N_2$. in alkoholischer Lösung, mit Schwefelammonium auf 100° (NADLER, MERZ). — lichgelbe, monokline Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. t mit Säuren Verbindungen, welche durch Wasser zerlegt werden. — $C_{56}H_{68}N_4S_3Cl_4$. $_4$. Orangefarbener Niederschlag.

Chinolinchlorbenzylat $C_9H_7N.C_7H_7Cl + 3H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Theile lin und Benzylchlorid bei Luftabschluss auf 100° (CLAUS, HIMMELMANN, *B.* 13, 2045). — e Krystalltafeln. Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich

Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 114° (C.). Nicht flüchtig
(Trennung von Chinolin). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkoh
Scheidet sich aus diesen Lösungen harzig aus. Löst sich leicht in
mit intensiv rother Farbe. Zersetzt sich nicht beim Abdampfen mit v
säure. Liefert bei der Oxydation eine polymere Pyridindicarbonsäur
amorphe Salze. — $(C_{18}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrother, krystallinischer Ni
bei 220° unter Aufblähen zu verkohlen.

α-**Dichinolylin** $C_{18}H_{12}N_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen
mit 15 g Natrium auf 192° (WEIDEL, *M.* 2, 491). — Das Produkt wird in koc
die Benzollösung so oft mit Wasser geschüttelt, als sich dieses noch braun
stillirt. Nachdem das Benzol übergegangen ist, destillirt Chinolin über. Ob
man den Retortenrückstand im Wasserstoffstrome, wobei man die zuletzt ü
die nicht erstarren, beseitigt. Die aus dem Destillate abgeschiedenen Krystal
und in conc., warmer Salzsäure gelöst. Das erhaltene salzsaure Salz krystallisirt m
aus verd. Salzsäure um und zerlegt es dann durch verd. Ammoniak. Die
Alkohol umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende, monokline Blättchen.
die sublimirte Base schmilzt bei 176—177°. Siedet unter spurenweis
halb 400°. Dampfdichte = 8,73 (ber. = 8,86). Unlöslich in heifsen
löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol in der Wärme. Kaum löslich
leicht in heifsem. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Wird vo
sehr schwer angegriffen. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schw
fonsäure. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl + 4H_2O$. Lange, asbestähnliche, feine Nadeln
in seine Componenten zerlegt. Geht bei 100° über in das Salz $C_{18}H_{12}N_2$
$2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Hellröthlichgelber Niederschlag, aus mikroskopischen N
unlöslich in heifsem Wasser und in Salzsäure. — $C_{18}H_{12}N_2.HCl.AuCl_3 + 2H$
Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2.H_2SO_4 + H_2O$. Glan
Wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$. Kleine, starkglänzende, rhombisc
siedendem Wasser). Bräunt sich bei 200° und schmilzt unter Zerset
(WEIDEL). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in Aeth
löslich in heifsem Alkohol.

Disulfonsäure $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt 10 g
Vitriolöl und 34 g Schwefelsäureanhydrid 3—4 Stunden lang auf 170° (
skopische Nadeln, schwer löslich in Wasser. Liefert beim Schmelzen
unzersetzt siedendes, schlecht krystallisirendes Phenol $C_{18}H_{10}(OH)_2$.
durch Bleizucker gefällt. — $K_2.C_{18}H_{10}NS_2O_6 + 5H_2O$. Kleine, prismatisch
von 50%). Leicht löslich in heifsem Wasser und in verdünntem Alkoho
lutem Alkohol. Das Salz, wie auch die freie Säure, schmecken intensiv b

Hydrochinolin $C_{18}H_{18}N_2=(C_9H_9N)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinolin mit Zink- und Essigsäure (KÖNIGS, *B.* 12, 101, 252), mit Zinkstaub und NH_3 oder durch Kochen Alkohol und Natriumamalgam (KÖNIGS, *B.* 14, 99); beim Behandeln von Chinolin Zink und Salzsäure (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 12, 1481). — *Darstellung.* Man kocht lin mit Zinkstaub und NH_3, destillirt das unangegriffene Chinolin mit Wasserdämpfen ab, elt den Rückstand mit Benzol aus und fällt die Benzollösung mit Ligroïn (KÖNIGS). — phes Pulver. Schmelzp.: 161—162° (K.). Nicht unzersetzt flüchtig. Schwache Base; aus den Lösungen in conc. Säuren durch viel Wasser theilweise ausgefällt, ändiger durch Natriumacetat. Eine angesäuerte Lösung giebt mit $NaNO_2$ eine röth- elbe Fällung eines Nitrosokörpers. Die alkoholische Lösung wird durch Pikrinsäure $HgCl_2$ gefällt. Wird von Methyljodid bei 130° kaum angegriffen.

Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinolin mit Zn HCl (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 12, 1481) oder besser mit Sn und HCl (WYSCHNE- DSKY, *B.* 13, 2400) oder mit Natriumamalgam (KÖNIGS, *B.* 14, 100). — *Darstellung.* kocht Chinolin mit Zinn und Salzsäure (W.). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und ilzt bei Zimmertemperatur. Siedep.: 244° (W.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. In ser leichter löslich als Chinolin. Wird von Oxydationsmitteln (CrO_3) in Chinolin geführt. Giebt mit salpetriger Säure einen öligen Nitrosokörper. — $C_9H_{11}N.HCl$. e Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 180—181° (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, 5, 335). — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (F., O.).

Dibromtetrahydrochinolin $C_9H_9Br_2N$ — s. S. 2011.

Aethyltetrahydrochinolin $C_{11}H_{15}N = C_9H_{10}N(C_2H_5)$. *Bildung.* Das jodwasser- saure Salz $C_{11}H_{15}N.HJ$ entsteht aus Tetrahydrochinolin und C_2H_5J (WYSCHNEGRADSKY, 13, 2400). Es ist krystallinisch und liefert mit Kali freies Aethyltetrahydro- nolin, das flüssig ist und bei 255° siedet.

Aethyltetrahydrochinolin verbindet sich direkt mit **Aethyljodid** zu dem **Jodid** $H_{15}N.C_2H_5J$, das durch Alkalien nicht zerlegt wird, mit Ag_2O aber die freie, stark stische Base $C_{11}H_{15}N(C_2H_5).OH$ liefert.

Acetyltetrahydrochinolin $C_{11}H_{13}NO = C_9H_{10}N(C_2H_3O)$. Flüssig. Siedep.: 295° YSCHNEGRADSKY).

Benzoyltetrahydrochinolin $C_{16}H_{15}NO = C_9H_{10}N(C_7H_5O)$. Grofse, farblose Platten Alkohol) (WYSCHNEGRADSKY).

Chlorchinoline C_9H_6ClN. 1. Aus Carbostyryl. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbo- yl mit (1 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 130—140° (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15,). $C_9H_7NO + PCl_5 = C_9H_6ClN + POCl_3 + HCl$. — Lange Nadeln (aus verdünntem ohol). Schmelzp.: 37—38°; Siedep.: 266—267°. Riecht charakteristisch nach Dichlor- olin. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, äufserst leicht löslich lkohol, Aether, Benzol, Ligroïn. Geht beim Erhitzen mit einer Lösung von HJ in Eisessig 240° in Chinolin über. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Tetrahydro- olin. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in HCl und Carbostyryl. Natrium- holate wirken leicht ein und liefern Alkylderivate des Carbostyryls. — Schwache Base; Salze werden schon durch Wasser zerlegt. — $(C_9H_6ClN.HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln; l durch Wasser zerlegt.

Dasselbe (?) Chlorchinolin entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. Kynurin mit 2 Thln. 5 und 6 Thln. $POCl_3$ (KRETSCHY, *M.* 2, 77). — Löslich in Wasser. Verflüchtigt sich Alkoholdämpfen. — $(C_9H_6ClN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelb. Schwer löslich in kaltem ser, leicht in heifsem, unter Zersetzung.

. p-Chlorchinolin (N : Cl = 1 : 3'). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Chloranilin mit cerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 559). — Schwach aromatisch hende Flüssigkeit. Siedep.: 259°. — Das in feinen Nadeln krystallisirende salzsaure : ist in Wasser sehr leicht löslich. — $(C_9H_6ClN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystalli- her Niederschlag.

Jodmethylat $C_9H_6ClN.CH_3J$. Chlorchinolin verbindet sich leicht mit Methyljodid . COSTE). — Hellgelbe, krystallinische Krusten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, as schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_9H_6ClN.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelb, stallinisch.

Dichlorchinoline $C_9H_5Cl_2N$. 1. Aus Hydrocarbostyril. *Bildung.* Beim Er- zen von 1 Thl. Hydrocarbostyril C_9H_9NO (S. 1179) mit 7 Thln. PCl_5 und einigen pfen $POCl_3$ auf 140° und Destilliren des Produktes mit Wasser (BAEYER, *B.* 12, 1320). Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 104—105°. Unlöslich in Wasser und alien; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Riecht stark h Chinolin. Schwache Base; verbindet sich nicht mit $PtCl_4$. Wird beim Erhitzen 240° mit Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist, zu Chinolin reducirt. Liefert m Erwärmen mit alkoholischem Kali Aethylchlorcarbostyryl.

3. m-Dichlorchinolin. (N : Cl : Cl = 1 : 1' : 3'). *Bildung.* Aus m-[illegible] Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 561). — Lange, feine [illegible] Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. In Alkohol schwerer löslich als p-Dichlorchinolin. — $(C_9H_5Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$.

4. p-Dichlorchinolin (N : Cl : Cl = 1 : 1' : 4'). *Bildung.* Durch Erhitzen von p-Dichloranilin mit Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE). — Kurze Nadeln [illegible] lange Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 92—93°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(C_9H_5Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$.

Bromchinoline C_9H_6BrN. 1. α-Bromchinolin. *Bildung.* Entsteht, [illegible] Di- und Tribromchinolin, beim Erhitzen (gleicher Moleküle) Chinolinsalzlösung und [illegible] auf 180° (LA COSTE, *B.* 14, 915). — *Darstellung.* Das Reaktionsprodukt wird mit dünnter Salzsäure erwärmt, wobei das meiste Tribromchinolin und höher gebromte Produkte gelöst bleiben. Aus der salzsauren Lösung wird durch Wasser Tribromchinolin, mit [illegible] bromchinolin, gefällt. Durch Ausschütteln der Lösung mit Aether erhält man den [illegible] Dibromchinolin; Natronlauge fällt jetzt aus der Flüssigkeit Chinolin und Monobromchinolin, [illegible] man durch heiſse Weinsäurelösung trennt. In dieser löst sich nur das Chinolin. — [illegible] Oel. Siedep.: 270°. — $C_9H_6BrN.HCl$. Monokline (?) Säulen; leicht löslich in Wasser. — $(C_9H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heiſsem Wasser in orangerothen, feinen Nadeln.

Jodmethylat $C_9H_6BrN.CH_3J$. Goldgelbe Nadeln. Löslich in 20 Thln. siedendem Wasser, schwerer in heiſsem Alkohol. Liefert mit Ag_2O (oder auch Natronlauge) die freie Methylbromchinolin $C_9H_6BrN(CH_3).OH$, eine stark alkalisch reagirende [illegible] welche mit HJ wieder das Jodid $C_9H_6BrN.CH_3J$ bildet. Verdunstet man die Lösung der freien Base, so scheidet sich das Anhydrid $[C_9H_6Br.N(CH_3)]_2O$ aus. Dasselbe [illegible] lisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 146—147°, löst sich [illegible] in kaltem Alkohol, leicht in heiſsem, sehr schwer in Aether und kochendem Wasser. [illegible] wässrige Lösung reagirt neutral. Krystallisirt aus heiſser, verdünnter Salzsäure [illegible] ändert aus (LA COSTE, *B.* 15, 190).

In Natriumalkoholat löst sich das Jodid $C_9H_6BrN.CH_3J$ langsam auf. W[illegible] aus der Lösung ein Oel, vermuthlich die Verbindung $C_9H_6BrN(CH_3)(OC_2H_5)$, [illegible] Behandeln mit Wasser bald in das Anhydrid $[C_9H_6BrN(CH_3)]_2O$ übergeht. Mit [illegible] das Oel das ursprüngliche Jodid $C_9H_6BrN.CH_3J$. — $[C_9H_6Br.N(CH_3)Cl]_2.PtCl_4$. [illegible] pulvriger Niederschlag (LA COSTE, *B.* 15, 190).

2. p-Bromchinolin (N : Br = 1 : 3'). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Brom[illegible] Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 558). — Flüssig [illegible] 276—278°. Sehr beständig. Natriumalkoholat wirkt erst bei 160—170° ein und [illegible] dann Chinolin. — Das salzsaure Salz bildet kleine Nadeln. — $(C_9H_6BrN[illegible]$ $+ 2H_2O$. Flockig-krystallinischer Niederschlag, aus feinen Nädelchen bestehend.

Dibromchinoline $C_9H_5Br_2N$. 1. α-Dibromchinolin. *Bildung* und *Da[rstellung]* Siehe α-Bromchinolin (LA COSTE). — Glänzende Nadeln (aus heiſser, verdü[nnter Salz]säure). Schmelzp.: 124—126°. Unzersetzt flüchtig. — $(C_9H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. [illegible] metallglänzender Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen von $PtCl_4$ und $C_9H_5Br_2N$) [illegible] in Aether und in Wasser. Wasser scheidet freies Dibromchinolin ab.

Jodmethylat $C_9H_5Br_2N.CH_3J$. *Darstellung.* Aus Dibromchinolin und Met[hyljodid bei] 100° (LA COSTE, *B.* 15, 191). — Feine, hochrothe Nadeln (aus heiſsem Wa[sser]) [illegible] flüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, fast [illegible] kaltem Alkohol, wenig löslich in kochendem Alkohol, etwas leichter in siedend[em Wasser]. Natronlauge scheidet aus der wässrigen Lösung das Anhydrid $[C_9H_5Br_2.N([illegible]$ das aus siedendem Alkohol in feinen, kleinen Nädelchen krystallisirt. — [illegible] $N(CH_3)Cl]_2.PtCl_4$. Gelblichweiſser, pulvriger Niederschlag.

2. m-Dibromchinolin (N : Br : Br = 1 : 1' : 3'). *Bildung.* Aus m-Di[illegible] Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 559). — Feine Nadeln (a[illegible] Schmelzp.: 100—101°. Unzersetzt flüchtig. — $(C_9H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$.

Tribromchinolin $C_9H_4Br_3N$. *Bildung.* Chinolin absorbirt direkt B[rom] [illegible] das Produkt in Alkohol gelöst, so scheidet sich nach einiger Zeit Tribrom[chinolin ab] (LIUBAWIN, *A.* 155, 318). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 173—175°. [illegible] löslich in kaltem Alkohol, gut in heiſsem. Wird von Kalilauge, Ag_2O und Vitriolöl nicht verändert.

Tetrabromchinolin $C_9H_3Br_4N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung v[on Chinolin] in CS_2 mit einer Lösung von Brom in viel CS_2 (CLAUS, ISTEL, *B.* 15, 820). [illegible] dünne, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Sublimirt u[nzersetzt in] Nadeln. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in Alkohol, A[ether] [illegible] Wird von alkoholischem Kali bei 180° nicht angegriffen. Liefert mit rauchend[er] [illegible]

n Blättchen sublimirendes Produkt. Wird von Natriumamalgam zu Dibrom-
·hinolin reducirt.

mtetrahydrochinolin $C_9H_9Br_2N$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium-
in eine alkoholische Lösung von Tetrabromchinolin (CLAUS, ISTEL). — Tafeln
r), die sich am Lichte rasch röthen. Schmelzp.: 65—66°. Mit Wasserdämpfen
:nlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2. Giebt mit
Säure ein Nitrosoprodukt. — Das salzsaure Salz bildet bei 74—75° schmelzende
— $(C_9H_9Br_2N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Hellgelb, krystallinisch.
.$N.H_2SO_4$. Blättchen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 246°. — Das in Tafeln
nde Oxalat schmilzt bei 171°.

bromchinolin C_9HBr_6N. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinolsäure mit
ıen Mengen) Brom und Wasser erst auf 100 und dann auf 180° (WEIDEL, *A.*
— Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—90°. Giebt mit Natriumamalgam

chinolin $C_9H_6N_2O_2 = C_9H_6(NO_2)N$. *Darstellung.* Man trägt eine Lösung von Chi-
·. Salpetersäure in ein Gemisch aus 6 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. H_2SO_4
t einige Zeit gelinde und fällt dann mit Natron. Der getrocknete Niederschlag wird
elöst, mit Ligroïn gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (KÖNIGS,
— Zolllange Spiefse (aus kalten, alkoholischen Lösungen). Schmelzp.: 88—89°
3. 14, 99). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und
cht in Benzol. — $[C_9H_6(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag; krystallisirt
verdünnter Salzsäure in röthlichgelben Nädelchen.

ıitrochinolin $C_9H_5N_3O_4 = C_9H_5(NO_2)_2N(N : NO_2 : NO_2 = 1 : 1' : 3')$. *Bildung.*
tzen von m-Dinitranilin mit Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE,
). — Lange, feine, glänzende, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:

ɔchinolin $C_9H_8N_2 = C_9H_6(NH_2)N$. *Bildung.* Aus Nitrochinolin mit Zinn
ure (KÖNIGS, *B.* 12, 450). Beim Erhitzen von α-Oxychinolinmethyläther mit
mmoniak auf 180° (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 2573). — Schmale Blättchen
ı). Schmelzp.: 66—67° (B., F.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich leicht
Wasser. Giebt, in schwefelsaurer Lösung, mit $K_2Cr_2O_7$ einen blutrothen

ıinoline $C_9H_7NO = C_9H_6N(OH)$. 1. o-(α-)Oxychinolin (Chinophenol)
$_3H_3N$. *Bildung.* α-Oxycinchoninsäure zerfällt bei wiederholtem Destilliren
in CO_2 und Chinophenol. $C_{10}H_7NO_3 = CO_2 + C_9H_7NO$ (WEIDEL, COBENZL,
. Aus o-Amidophenol, o-Nitrophenol, Glycerin und H_2SO_4 (O. FISCHER,
:. 15, 684; SKRAUP, *B.* 15, 893). Beim Schmelzen von Chinolinsulfonsäure
'hln. NaOH (BEDALL, O. FISCHER, *B.* 14, 443, 1366). Man schmilzt, nach dem
etwas Wasser, nur so lange bis Chinolingeruch auftritt. — Lange, glasglänzende,
e Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 69—70°; Siedep.: 257—260° bei
., C.). Schmelzp.: 75—76° (B., F.). Verflüchtigt sich ziemlich leicht bei der Destil-
Wasserdämpfen. Riecht in der Kälte schwach safranartig, in der Hitze phenolartig.
r löslich in kaltem Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und
dünnter Natronlauge. Giebt, in wässriger Lösung, mit Eisenvitriol eine röth-
ıng und später einen schwarzen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine inten-
Färbung. Brom und conc. Salpetersäure liefern Di-Substitutionsprodukte.
ı der Wärme ammoniakalische Silberlösung. Wird von $SnCl_2$ in Oxychinolin-
· übergeführt. Der Methyläther geht beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak
ıinolin über. — $C_9H_7NO.HCl$. Glänzende gelbliche Nadeln; sehr leicht löslich in
Alkohol. — $(C_9H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, seideglänzende, feine Nadeln.
h in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

'läther $C_{10}H_9NO = C_9H_6NO.CH_3$. *Darstellung.* Aus Oxychinolin, Kali und
(BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 2570). — Hellgelbes Oel mit schwacher, röthlich-
ɔrescenz. Erstarrt nicht beim Abkühlen. Destillirt unzersetzt; mit Wasser-
:hr schwer flüchtig. Wird von Zinn und Salzsäure in den Methyläther des Oxy-
'ahydrürs übergeführt. Starke Base. — $C_{10}H_9NO.HCl$. Dicke Prismen (aus Aether-
ıblimirt unzersetzt in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast un-
.ether. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Lange, gelbe Nadeln (aus wässrigem
In Wasser und Aether schwer löslich. — Pikrat $C_{10}H_9NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber,
her Niederschlag; gelbe Nadeln oder Blättchen (aus absol. Alkohol). Schwer löslich
ınd kaltem Alkohol.

ıat $C_{16}H_{11}NO_2 = C_9H_6NO.C_7H_5O$. *Darstellung.* Aus 1 Thl. Oxychinolin und
:nzoylchlorid (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 1367). — Glänzende **Krystalle (aus**

Benzol und Alkohol, schwer in Ligroïn. Geruchlos. Die wässrige L Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt. Giebt mit HNO_2 ein Nitroso sich mit Säuren; das salzsaure Salz giebt mit $SnCl_2$ ein in Blättche Doppelsalz.

Methyläther $C_{10}H_{13}NO = C_9H_{10}NO.CH_3$. *Bildung.* Beim ene von Oxychinolinmethyläther mit Zinn und Salzsäure (BEDALL, FISC — Dickes Oel. Riecht süfslich, in der Wärme stechend beifsend. Sc Merklich löslich in warmem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine inte die beim Erhitzen allmählich verschwindet. — $C_{10}H_{13}NO.HCl$. Dicke P alkohol). — Das Platindoppelsalz fällt in feinen Nadeln aus. Es Alkohol und ziemlich leicht in heifsem Wasser. — Das Pikrat krystalli feinen, langen Nadeln. Es ist in Wasser schwer löslich.

Nitrosooxychinolintetrahydrür $C_9H_{10}N_2O_2 = OH.C_9H_9N(NO)$. versetzt eine kaltgehaltene Lösung von Oxychinolintetrahydrür in verd. (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 1369). — Gelbliche, glänzende Tafeln (aus L 67—68°. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in verdünnter Natronl Vitriolöl oder conc. Salzsäure unter Entbindung von salpetriger Säu essig und Zinkstaub wieder in Oxychinolintetrahydrür zurück verwan

Methyläther $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_9H_9N_2O_2.CH_3$. *Darstellung.* Man v saure Lösung von Oxychinolintetrahydrürmethyläther mit $NaNO_2$ und kry schlag aus Ligroïn um (B., F., *B.* 14, 2572). — Lange, flache, gelbliche P 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst oder Schwefelsäure mit karminrother Farbe, unter Entwickelung von

2. m-Oxychinolin. *Bildung.* Aus m-Amidophenol, m-Nitroph H_2SO_4 (SKRAUP, *B.* 15, 893). — Schmelzp.: 238°. Löslichkeit in W Aether wie bei o-Chinolin. Schwer löslich in Benzol. Kaum flüchtig Giebt mit Eisenchlorid eine schwach röthliche Färbung. — $(C_9H_7NO.$ Röthlichgelber Niederschlag.

3. p-Oxychinolin. *Bildung.* Aus p-Amidophenol, p-Nitrophe H_2SO_4 (SKRAUP). — Schmelzp.: 190°. Löslichkeit wie bei m-Oxych Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $(C_9$ $2H_2O$. Röthlichgelber Niederschlag.

4. Kynurin $C_9H_7NO + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen (SCHMIEDEBERG, SCHULTZEN, *A.* 164, 158; KRETSCHY, *M.* 2, 68 Man erhitzt Kynurensäure auf 253—258° und krystallisirt die Schmelze w um (K.). — Glänzende, monokline (wasserfreie) Prismen; scheidet sich, krystallisiren, mit $3H_2O$ in Nadeln aus. 100 Thle. Wasser lösen Kynurin (K.); leichter löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in warn

ulver. Scheidet aus KJ Jod ab. Giebt an Alkohol und Alkalien Brom ab. Beim en mit Alkohol entstehen Bromäthyl, HBr und

Tribromkynurin $C_9H_4Br_3NO$. Farblose Nadeln; unlöslich in Wasser, leicht lösin heißem Alkohol, schwerer in kaltem. Löslich in Alkalien und daraus durch en fällbar.

In Wasser vertheiltes Kynurin giebt mit Bromwasser einen flockigen Niederschlag $_9Br_4NO$?), der beim Kochen mit Alkohol Tribromkynurin liefert, wahrscheinlich isch mit obigem Tribromkynurin.

Hydrokynurin $C_{18}H_{20}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kynurin mit Natriumlgam (KRETSCHY). Der gebildete Niederschlag wird mit verd. Essigsäure gewaschen in Alkohol gelöst. — Gelbes Pulver. Beginnt bei 100° sich zu verflüchtigen. Sehr ach basisch.

Chinolinsulfonsäuren $C_9H_7NSO_3 = C_6H_3(SO_3H).C_3H_3N$. *Darstellung.* Man erhitzt e Tage lang im Wasserbade 1 Thl. Chinolin mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure, verdünnt Wasser und neutralisirt mit Baryt (LUBAWIN, *A.* 155).

Chinolin liefert mit $H_2S_2O_7$ zwei (o- und m-) Sulfonsäuren (O. FISCHER, BEDALL, 5, 683). Die Kaliumsalze derselben geben beim Schmelzen mit KCN die Nitrile der nd m-Chinolinbenzcarbonsäure $C_9H_6.CN$. — Große Krystalle; schwer löslich in kaltem sser und Alkohol. Liefert beim Schmelzen mit Natron Oxychinolin. Wird beim itzen mit Wasser und Brom auf 100° in H_2SO_4, Tri- und Tetrabromchinolin zerlegt . — $Ba(C_9H_6NSO_3)_2$ (bei 120°). Amorph; schwer löslich in heißem Wasser (L.).

Chinolinsäure $C_9H_9NO_4$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Veren einer Lösung von 13 Thln. Chinolin mit einer kochenden Lösung von 30 Thln. nO_4. Die eingedampfte, kalische Flüssigkeit giebt an Alkohol das Kaliumsalz ab, man in verdünnter Schwefelsäure löst und mit Aether ausschüttelt (DEWAR, *J.* 0, 949). — Nadeln. Schmelzp.: 143°. Sehr schwer löslich in Wasser. Das Ammoniak (aber nicht die freie Säure) giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die bald unroth wird. Die Säure liefert beim Erhitzen mit Kali Anilin. Sie löst sich in heißem ycerin; die Lösung fluorescirt violett und entwickelt bei 180° CO_2 und Anilin. — Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. Schwer lich in Wasser.

2. **Leukolin** (β-Chinolin) C_9H_7N. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (HOFMANN, 47, 76). — Unangenehm nach Bittermandelöl riechendes Oel. Wird bei −20° nicht est. Siedep.: 239°; spec. Gew. = 1,081 bei 10°. Sehr wenig löslich in Wasser; ischt sich mit Alkohol, Aether, CS_2. Stark lichtbrechend. Die Salze krystallisiren eistens nicht.

Nach HOFMANN (*A.* 53, 427) giebt Leukolin denselben krystallinischen Niederschlag mit Chromsäure wie Chinolin und hält er daher Leukolin für identisch mit Chinolin. Nach DORP und HOOGEWERFF (*A.* 204, 117) liefert Leukolin mit $KMnO_4$ dieselbe Pyridincarbonsäure wie Chinolin und würde daraus ebenfalls die Identität von Chinolin und Leukolin folgen. Allein mit Isoamyljodid und Alkali giebt nur Chinolin einen blauen Farbstoff (Cyanin) und nicht Leukolin (WILLIAMS, *J.* 1860, 361).

Nach HOOGEWERFF, DORP (*R.* 1, 1) verhält sich Leukolin ganz wie Chinolin. Es liefert dieselben Salze wie dieses und giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ auch Chinolinsäure. Es ließs sich aber mit Leukolin kein Cyanin bereiten wie mit Chinolin.

Leukolin besteht aus 2 isomeren Basen, von denen die höher siedende mit CrO_3 ein amorphes Salz liefert und sich nicht mit Aethylchlorid verbindet. Die niedriger siedende Base ist von Chinolin verschieden, verbindet sich mit C_2H_5Cl und liefert mit CrO_3 ein krystallisirtes Salz (DEWAR, *J.* 1880, 949). Bei gemäßigter Einwirkung von $KMnO_4$ wird Leukolin zu Leukolinsäure oxydirt.

Salze: HOFMANN. — $C_9H_7N.HgCl_2$. Fällt beim Versetzen einer alkoholischen Leukolinlösung mit $HgCl_2$ krystallinisch nieder. — $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag; etwas löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Leukolinsäure $C_9H_9NO_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (43 Thln.) Leukolinsulfat (gelöst in 200 Thln. Wasser) durch $KMnO_4$ (100 Thle. gelöst in 1000 Thln. Wasser) (DEWAR, *J.* 1877, 445). Daneben entsteht zuweilen eine syrupartige, isomere (?) Säure, die erst nach tagelangem Kochen mit Wasser krystallinisch wird (DEWAR, *J.* 1880, 949). — Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 162°. Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Glühen mit Natronkalk Anilin, neben NH_3 und wenig Pikolin. Das Kaliumsalz zerfällt bei der trocknen Destillation in Anilin, Wasser, CO_2, Kohle und K_2CO_3. Beim Schmelzen mit Kali liefert es CO_2, NH_3, Wasserstoff und Salicylsäure. Mit Glycerin gekocht, giebt Leukolinsäure Anilin und etwas Indol (?). — Die Salze sind meist leicht löslich; das Silbersalz bildet feine Nadeln.

3. **Skatol** s. S. 790.

s. S. 790.

2. Basen $C_{10}H_9N$.

1. **Lepidin** $C_6H_4.C_3H_2(CH_3)N$. *Bildung.* Bei der Destillation von [illegible] Kali (WILLIAMS, *J.* 1855, 550; HOOGEWERFF, DORP, *B.* 13, 1639). — *Darst.* [illegible] rohe Destillat wird fraktionnirt und die bei 250—270° siedenden Antheile in das [illegible] geführt, dieses aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit Kali zerlegt (HOOGEWERFF, [illegible]). — Flüssig. Siedep.: 256—258° (H., D.). Liefert bei der Oxydation mit [illegible] eine Methylpyridincarbonsäure und dann α-Pyridintricarbonsäure. — $C_{10}H_9N.HCl$ [illegible] (W.). — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe Nadeln (H., D.). — $C_{10}H_9N.HJ$ [illegible] Prismen (W.). — $C_{10}H_9N.H_2SO_4$. Nadeln; schwer löslich in Alkohol (H., D.). — [illegible] $H_2Cr_2O_7$. Harziger Niederschlag, der beim Umrühren krystallinisch wird. Krystallisirt aus heifsem Wasser in goldgelben Nadeln.

Dilepidin $C_{20}H_{18}N_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Lepidin mit [illegible] Natriumamalgam (WILLIAMS, *J.* 1878, 891). — Flüssig. — $C_{20}H_{18}N_2.HNO_3$. [illegible] rothe Krystalle.

Jodisoamylat $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$ (WILLIAMS).

Cyanin $C_{30}H_{39}N_2J$. *Bildung.* Beim Behandeln von Lepidinjodisoamylat mit [illegible] (HOFMANN, *J.* 1862, 351). $2C_{10}H_9N.C_5H_{11}J = C_{30}H_{39}N_2J + HJ$. — Metallgrün [illegible] Prismen. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit blauer Farbe. Schmilzt beim Erhitzen zu einer blauen Flüssigkeit und zerfällt in [illegible] Temperatur in Amylen, Lepidin und Isoamyljodid. $C_{30}H_{39}N_2J = C_5H_{10} +$ [illegible] $C_5H_{11}J$. Verbindet sich mit HJ zu einem gelben Salze. Liefert mit Ag_2O [illegible] Base, eine undeutlich krystallinische, dunkelblaue Masse, die sich in Wasser, [illegible] leichter in Alkohol, aber nicht in absolutem Aether löst. Säuren zerstören die Farbe der Lösungen des Cyanins, Alkalien stellen sie wieder her (Cyanin als [illegible] bei der Alkalimetrie). Verhalten des Cyanins gegen Ozon u. s. w.: SCHÖNBEIN, [illegible] 733. — $C_{30}H_{39}N_2Cl$. Grüne, metallglänzende Prismen. — $C_{30}H_{39}N_2Cl.HCl$. Strohgelbe, zerfliefsliche Nadeln. — $C_{30}H_{40}N_2Cl_2.PtCl_4$. Rhomboïdale Tafeln; schwer löslich. — [illegible] Gelbe Nadeln; unzersetzt löslich in kaltem Wasser; geht beim Kochen mit Wasser [illegible] in das Salz $C_{30}H_{39}N_2J$ über.

Lepamin $C_{20}H_{32}N_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Isoamyljodid auf Lepidin entsteht, aufser dem Jodid $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$, ein in Wasser unlöslicher Körper, [illegible] längerem Kochen mit Alkalien Lepamin liefert (WILLIAMS, *J.* 1863, 430). — [illegible] Siedep.: 275°. Dampfdichte = 10,4 (ber. = 10,4). Verbindet sich mit C_2H_5J zu [illegible] öligen Jodid, das bei der Destillation mit Kali eine flüssige Base liefert. — [illegible] Schmilzt unter 100°; schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{32}N_2.2HCl.PtCl_4$. Leicht [illegible] klebriger, in Alkohol löslicher Niederschlag.

2. **o-Toluchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3H_3N(N : CH_3 = 1 : 1')$. *Bildung.* Beim Erhitzen [illegible] 25 g o-Nitrotoluol mit 38 g o-Toluidin, 120 g Glycerin und 100 g H_2SO_4 (SKRAUP, [illegible] 153). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 247,3—248,3° (cor.) bei 751,3 mm. [illegible] Gew. = 1,0852 bei 0°; = 1,0734 bei 20°; = 1,0586 bei 50°. Sehr schwer löslich in [illegible] Riecht wie Chinolin. Erstarrt nicht in einem Gemisch aus fester Kohlensäure und [illegible] Wird von $KMnO_4$ zu Chinolinsäure oxydirt. — $C_{10}H_9N.HCl + 2^1/_2H_2O$. Grofse, [illegible] Prismen. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelorangegelbe Prismen. — [illegible] Prismen; leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_9N.C_6H_3$[illegible] Kleine, schwefelgelbe Blättchen. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Alkohol und noch [illegible] in Aether und Benzol.

Jodmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J$. Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Wird von Kali schon in der Kälte zersetzt.

3. **m-Toluchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3H_3N(N : CH_3 = 1 : 2')$. *Darstellung.* Aus [illegible] m-Nitrotoluol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 3, 381). — Gelbliches, stark lichtbrechendes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 259,7° (cor.) bei 747 mm. Spec. Gew. 1,0839 bei 0°; = 1,0722 bei 20°; = 1,0576 bei 50°. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. orangegelbe, glänzende Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in [illegible] verd. Salzsaure. — $C_{10}H_9N.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. — $(C_{10}H_9N)_2.(H_2SO_4)_3 + xH_2O$. Nädelchen. Ist bei 100° wasserfrei. Beträchtlich löslich in sehr schwach wässerigem Alkohol. Das Pikrat bildet gelbe, mikroskopische Prismen, die bei 206—207° schmelzen. [illegible] schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol.

Jodmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J + ^1/_2H_2O$. Lange, lichtgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol, [illegible] Wasser. Die wässrige Lösung ist farblos, die alkoholische gelb gefärbt.

4. **p-Toluchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3H_3N(N : CH_3 = 1 : 3')$. *Darstellung.* Aus p-

oluol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 2, 158). — Flüssig. Riecht wie Chinolin. : 257,4—258,6° bei 745 mm. Spec. Gew. = 1,0815 bei 0°; = 1,0681 bei 20°; = 1,0560 '. Wird von $KMnO_4$ zu Chinolinsäure oxydirt. — $C_{10}H_9N.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Feine leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, e Prismen; sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $C_{10}H_9N.H_2SO_4 + H_2O$. Prismen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbes Schmelzp.: 229°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, Aether und Benzol.

dmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J$. Feine, gelbliche Prismen. Wird durch Kali zersetzt.

idolin. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (WILLIAMS, *J.* 1856, 536; 1863, - Siedep.: 252—257°; spec. Gew. = 1,072 bei 15°.

henylpyrrol s. S. 1985.

ase $C_{10}H_9N$. *Bildung.* Bei 5—6stündigem Sieden eines Gemenges von 30 Thln. 14 Thln. Anilin, 14 Thln. Nitrobenzol und 38 Thln. Vitriolöl (DÖBNER, MILLER, 2814). $C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_4(OH)_2 + O = C_{10}H_9N + 5H_2O$. Wird leichter erhalten allmähliches Eintragen von 80 Thln. Paraldehyd in ein abgekühltes Gemisch von ı. Anilin, 45 Thln. Nitrobenzol und 100 Thln. H_2SO_4 (DÖBNER, MILLER). C_6H_5. $2C_2H_4O + O = C_{10}H_9N + 3H_2O$. Man erhitzt die Masse 4—5 Stunden lang auf undbade, verdünnt hierauf mit Wasser, destillirt das freie Nitrobenzol ab, über- den Rückstand mit Natron und destillirt wieder mit Wasserdämpfen. Das Destillat it Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand frak- :. Entsteht auch beim Erhitzen von Crotonaldehyd mit Anilin, Nitrobenzol und (SKRAUP, *B.* 15, 897). — Schwach chinolinartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 39° (bei 716 mm). Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser; besonders krystallisirt daraus das Chromat. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ (im Vacuum getrocknet). orangerothe Prismen (aus heifsem Wasser). In heifsem Wasser viel weniger löslich als nolinplatinsalz. — Das Golddoppelsalz ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

incholepidin. *Bildung.* Beim Glühen von 1 Thl. salzsaurer Tetrahydrocincho- e mit 30 Thln. Zinkstaub im Wasserstoffstrome (WEIDEL, *M.* 3, 75). $C_{10}H_{11}NO_2 = C_{10}H_9N + 2H_2O$. Das Produkt wird in heifser, verdünnter Schwefelsäure gelöst und ung so lange mit kleinen Mengen CrO_3 versetzt, als beim Erhitzen noch pyrrolartig le Dämpfe entweichen. Dann übersättigt man mit Kali und destillirt im Dampfstrome. erdestillirte Oel wird durch Kali ausgefällt, über KOH entwässert und destillirt. — :. Siedep.: 256,8° (cor.). Riecht nach Chinolin. Fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert bei längerem Kochen mit CrO_3 und H_2SO_4 Cin- säure $C_9H_6N.CO_2H$. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, ı heifser Salzsäure in gelbrothen, stark glänzenden, triklinen Krystallen anschiefst. — .HCl.AuCl$_3$. Hellgelber Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Krystallisirt fser Salzsäure in prismatischen Nadeln. Schmelzp.: 188—190°.

aphtylamin s. S. 1208.

ıse $C_{10}H_9NO$ s. S. 1913.

en $C_{11}H_{11}N$.

ethylchinolin $C_6H_4.C_3H_2(C_2H_5)N(N : C_2H_5 = 1 : 3)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen ıloräthylchinolin mit Eisessig, der vorher mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist (wie bei chinolin S. 2009) (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 121). — Gleicht dem Chinolin. — $N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Kleine, orangegelbe Krystalle (aus heifsem Wasser). Sehr löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

ıloräthylchinolin $C_{11}H_{10}ClN = C_6H_4.C_3HCl(C_2H_5)N(N : Cl : C_2H_5 = 1 : 2 : 3)$. *ng.* Beim Erhitzen von Aethylhydrocarbostyril mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ (BAEYER, ›N). Das Produkt wird in Wasser gegossen, mit Soda neutralisirt und mit Wasser rt. — Krystalle. Schmelzp.: 72—73°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Schwache Base. — $(C_{11}H_{10}ClN.$ $'tCl_4$. Krystalle, leicht löslich in Alkohol. Heifses Wasser scheidet aus dem Salz die ıse ab.

ethylhydrocarbostyril $C_{11}H_{13}NO = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH(C_2H_5)}_{NH.CO}$. *Bildung.* Aethyl- propionsäure $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ wird nitrirt und die entstandene Nitrosäure ı und HCl reducirt (BAYER, JACKSON). — Kleine Krystalle (aus heifsem Wasser). .zp.: 87—88°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser und Alkalien, sehr in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und concentrirten Säuren. Indifferent. kein Platinsalz. Giebt mit PCl_5 Chloräthylchinolin und Aethylcarbostyril.

ethylcarbostyril (?) $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{CH : CH(C_2H_5)}_{NH.CO}$ (?). *Bildung.* Entsteht,

5. **Menaphtylamin** s. S. 1227.

4. Hydrocarbazol $C_{12}H_{13}N$ s. S. 1236.

Bei der trocknen Destillation des Cinchonins beobachtete WILI die Bildung noch von folgenden Basen, welche er durch Darstellu trennte und rein darstellte. Sie waren sämmtlich flüssig:

Tetrahirolin $C_{12}H_{13}N$, — **Pentahirolin** $C_{13}H_{15}N$, — **Isolin** ($C_{15}H_{19}N$, — **Validin** $C_{16}H_{21}N$.

CCXLIV. Carbonsäuren der Chinolinba

1. Säuren $C_{10}H_7NO_2 = C_9H_6N.CO_2H$.

1. **Chinolincarbonsäure** (Cinchoninsäure). *Bildung.* Bei Cinchonin mit HNO_3 (WEIDEL, *A.* 173, 84), mit CrO_3 (KÖNIGS, $KMnO_4$ (SKRAUP, *M.* 2, 601). Bei der Oxydation von Cinchonidi chotenidin (SKRAUP, *A.* 201, 301) und von Cinchonitin mit CrO_3 (*B.* 14, 436). Bei längerem Kochen von Cincholepidin $C_{10}H_9N$ mi (WEIDEL, *M.* 3, 79). — *Darstellung.* Man giesst in eine siedende chonin, 160 g H_2SO_4 und $1^1/_2$ l Wasser eine wässrige Lösung von 110 Zeit, fällt heifs mit NH_3, verdampft das Filtrat etwas und versetzt d Lösung mit Kupferacetat. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt (SKR. mit $1H_2O$ in feinen Nadeln (SKRAUP) oder mit $2H_2O$ in monokline (WEIDEL). Verliert bei 100° das Krystallwasser, erweicht bei 235 bei 253—254° (S.). Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in W leichter in säurehaltigem Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu α-Pyridintr Mit HNO_3 entsteht erst Chinolsäure und dann Cinchomeronsäure. mit Kalk in CO_2, Chinolin und sehr wenig β-Dichinolylin $C_{18}H$ schmelzendem Kali wird Cinchoninsäure in β-Oxycinchoninsäure ü Säure; verbindet sich aber auch mit Säuren.

Salze: WEIDEL, *A.* 173, 86. — $K.C_{10}H_6NO_2 + {}^1/_2H_2O$. Blum — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Glänzende, prismatische Krystalle (W.). In kaltem Enthält kein Krystallwasser (SKRAUP). — $Cu.\bar{A}_2$. Dunkelveilchenblau ristisches Salz). Schwer löslich in heifsem Wasser (W.). — $Ag.\bar{A}$. Kryst schwer löslich in Wasser.

$_4NO_2(SO_3H)_3$. Beim Glühen des salzsauren Salzes mit Zinkstaub, im Wasserstoff-
e, wird Cincholepidin $C_{10}H_9N$ gebildet. — $C_{10}H_{11}NO_2.HCl + 1^1/_2H_2O$. Große, mono-
Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch
chlorid anfangs braungrün gefärbt. Liefert beim Glühen mit Kalk Tetrahydrochinolin (?).
Wasser entziehende Mittel entstehen Condensationsprodukte. — $(C_{10}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$.
elgelbe, kleine Blättchen.

Nitrosotetrahydrocinchoninsäure $C_{10}H_{10}N_2O_3 = C_{10}H_{10}(NO)NO_2$. *Darstellung.*
trägt in eine heiße, verdünnte Lösung von Tetrahydrocinchoninsäure (1 Mol.) Silbernitrit ein
DEL, *M.* 3, 73). — Glänzende, gelblichweiße, kleine, prismenförmige Nadeln (aus
ser). Schmelzp.: 137°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und
lkohol, schwieriger in Aether. Wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 verharzt.

Methyltetrahydrocinchoninsäure $C_{11}H_{13}NO_2 + 2H_2O = C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 + 2H_2O$.
lung. Das Hydrojodid entsteht bei 3—4 stündigem Erhitzen von 1 Thl. salzsaurer
ahydrocinchoninsäure mit Holzgeist und 3 Thln. Methyljodid auf 100° (WEIDEL, *M.*
3). Das ausgeschiedene Salz wird aus Wasser umkrystallisirt und durch Ag_2O zer-
Die freie Methyltetrahydrocinchoninsäure krystallisirt man aus Alkohol um. —
se, prismatische Krystalle (aus kalter, alkoholischer Lösung). Schmilzt bei 169—170°
r Zersetzung. Nicht unzersetzt flüchtig. Hält, im Vacuum getrocknet, $1H_2O$. Fängt
n bei 100° an sich zu zersetzen. Zerfließt in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol;
enweise löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt bitterlich. Wird durch
nchlorid nicht gefärbt. Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker, gefällt.
ucirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. — Sehr schwache Säure: reagirt
schwach sauer; zerlegt nicht Carbonate. Die Metallsalze sind äußerst zerfließlich;
Verbindungen mit Säuren krystallisiren sehr gut. — $C_{11}H_{13}NO_2.HCl + H_2O$. Große,
olithförmige, monokline Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser. — $(C_{11}H_{13}NO_2.HCl)_2$.
$_4$. Große, stark glänzende, gelbrothe Krystalle. — $C_{11}H_{13}NO_2.HJ + H_2O$. Stark glänzende,
große, monokline Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen.

Acetyltetrahydrocinchoninsäure $C_{12}H_{13}NO_3 = C_{10}H_{10}(C_2H_3O)NO_2$. *Darstellung.*
h Erhitzen von salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100°
IDEL, *M.* 3, 62). Man befreit das Produkt durch Destillation vom Acetylchlorid, bringt
Rückstand durch etwas Alkohol zum Erstarren und krystallisirt ihn erst aus schwachem
hol und dann aus Wasser um. — Große, starkglänzende, trimetrische Krystalle. Er-
ht bei 157° und schmilzt bei 164,5°. Nicht unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in
em Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in der Hitze, fast unlöslich in Aether. Ver-
et sich nicht mit Säuren und $PtCl_4$; verbindet sich mit Basen zu, in Wasser leicht
chen, Salzen. — $Ca(C_{12}H_{12}NO_3)_2 + 2H_2O$. Wird durch Sättigen der Säure mit $CaCO_3$ be-
t. Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, in Wasser leicht löslich.

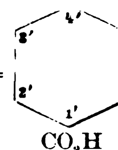
Chlorcinchoninsäure $C_{10}H_6ClNO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Oxycin-
insäure mit PCl_5 und Zerlegen des gebildeten Chlorides durch Wasser (KÖNIGS, *B.*
100). — Kurze Nadeln (aus kochendem Alkohol).

Cinchoninsulfonsäuren $C_{10}H_7NSO_5 + H_2O = SO_3H.C_6H_3.C_3H_2N(CO_2H)$.

α-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 6 Stunden lang ein Gemisch von 10 Thln.
honinsäure, 20 Thln. P_2O_5 und 20 Thln. H_2SO_4 auf 170—180°, trägt das Produkt in
cem Wasser ein und krystallisirt die ausgefällte Sulfonsäure aus heißem Wasser um
IDEL, COBENZL, *M.* 1, 845). — Große, trikline Krystalle, die bei 100° das Krystall-
ser verlieren. Fast unlöslich in kaltem Wassser, löst sich langsam in kochendem
sser; unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Schmilzt und sublimirt nicht beim
itzen. Schmeckt intensiv bitter. Liefert beim Schmelzen mit Kali α-Oxycinchonin-
e. Geht beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 250° in die β-Säure über.
$(NH_4)_2.C_{10}H_5NSO_5 + 2H_2O$. Große, monokline Tafeln; äußerst löslich in Wasser, schwierig
Alkohol. — $Ca.C_{10}H_5NSO_5 + 2^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. Ist, einmal abgeschieden, sehr
er löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Trikline Krystallkörner; sehr schwer
h in Wasser. — $Pb.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Kugelförmig vereinte Nadeln; kaum löslich in
ser. — $Cu.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Meergrüne, mikroskopische Krystalle, erhalten durch Ver-
n des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat. In Wasser kaum löslich.

β-Säure $C_{10}H_7NSO_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit
iolöl und P_2O_5 auf 260; beim Erhitzen von α-Cinchoninsulfonsäure mit rauchender
wefelsäure auf 270° (WEIDEL, *M.* 2, 565). — *Darstellung.* 4 g α-Cinchoninsulfonsäure
en 8—10 Stunden lang mit 16 g stark rauchenden Vitriolöls auf 260—270° erhitzt. Das
ukt löst man in Wasser und versetzt die filtrirte, kalte Lösung nur so lange mit $PbCO_3$, bis
größte Theil Schwefelsäure entfernt ist. Beim Concentriren der Lösung krystallisirt das
alz der Cinchoninsulfonsäure, das man durch Lösen in warmem Wasser und Fällen mit
g verdünnter Bleiessiglösung von H_2SO_4 u. s. w. befreit. — Feine Nadeln. Leicht löslich
armem, etwas schwieriger in kaltem Wasser (oder Alkohol). Verliert oberhalb 100°

3. o-**Chinolinbenzcarbonsäure** ($CO_2H : N = 1' : 1$) =



CO_2H

Bei 3stündigem Erhitzen eines Gemisches von 9 Thln. o-Nitrobenz
benzoësäure, 20 g Glycerin und 25 g Vitriolöl (SCHLOSSER, S
$NH_2.C_6H_4.CO_2H + C_3H_5(OH)_3 + O = C_{10}H_7NO_2 + 4H_2O$. — *Dars*
produkt wird in Wasser gelöst, die Lösung mit $BaCl_2$ genau ausgefällt u
nun auskrystallisirte salzsaure Chinolinbenzcarbonsäure wird wiederholt a
setztem, sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dann löst man die
setzt die eine Hälfte der Lösung mit NH_3, bis der entstehende Nieders
und setzt hierauf die andere Hälfte der Lösung zu. Die in den sauren
Chinolinsbenzcarbonsäure gewinnt man durch Fällen der mit NH_3 nahe
mit Kupferacetat in der Wärme und Zerlegen des in verdünnter Salzsä
schlages mit H_2S. — Das Nitril entsteht beim Schmelzen von o-chin
mit KCN (LA COSTE, *B.* 15, 196; BEDALL, FISCHER, *B.* 15, 684). —
186—187,5°. Sublimirbar. Merklich löslich in kaltem Wasser (oder
in heißem Wasser oder Alkohol. Leicht löslich in Säuren und Alk
wird nicht gefärbt durch Eisenvitriol; mit Eisenchlorid entsteht eine
Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid bräunliche Flocken, die b
übergehen. Eisenvitriol bewirkt in der Lösung des Ammoniaksalz
rothe Färbung, die bald verschwindet, indem sich ein purpurrot
Krystallpulver abscheidet (charakteristisch). Zerfällt beim Glühen
Chinolin. — $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2.C_{10}H_7NO_2$. Kleine Nadeln; in Wasser leic
der p-Säure. — $Cu.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$ (?). Wird aus der wässrigen Lösung
acetat als amorpher, bläulicher Niederschlag erhalten, der beim Erwär
himmelblaue Nädelchen übergeht. Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.
gallertartiger Niederschlag erhalten. Mischt man eine heiße und verdünnte
salzes mit $AgNO_3$, so fällt das Silbersalz als grobkrystallinisches Pulver n
Schwach gelbliche, glänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in kalte
Alkohol. Beim Verdunsten der heiß bereiteten Lösung scheidet sich das
in großen, glänzenden, triklinen Prismen ab. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$.
Lösung von salzsaurer Chinolinbenzcarbonsäure, auf Zusatz von $PtCl_4$.

— Körnig-krystallinisches Pulver, das in krystallinischen, wollartigen Ge- blimirt. Zerfällt bei raschem Erhitzen, zum Theil, unter Entwickelung von Unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol, spurenweise löslich in Wasser, sehr Alkohol, leicht in verdünnten Säuren und Alkalien. Die Lösung des Ammoniak- bt mit Kupferacetat einen lichtgrünen, amorphen Niederschlag, der sich nach gem Stehen in violette Nadeln oder schmale Blättchen umwandelt. Mit rat erhält man, nach einigem Stehen, grofse, rosarothe Prismen. Eisenchlorid eine gelbe, flockige Fällung. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und

ze: SCHLOSSER, SKRAUP. — $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2.C_{10}H_7NO_2 + 6H_2O$. Scheidet sich beim n des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ in langen Nadeln ab, die merklich löslich in kaltem nd. — Beim Kochen der Säure mit wenig überschüssigem Kalk erhält man das Salz $NO_2)_2 + 2H_2O$ in Krusten. — $C_{10}H_6NO_2.Cu(OH) + 2H_2O$. Blauviolette, mikroskopische , unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{10}H_6NO_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, der beim krystallinisch wird. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_7NO_2.HCl + 1^1/_2H_2O$. deln. Leicht löslich in warmem, salzsäurehaltigem Wasser und in absolutem Alkohol. slich in Salzsäure (Trennung von salzsaurer Amidobenzoësäure). Scheidet, mit Wasser rung, die meiste Chinolinbenzcarbonsäure frei ab. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, ische Blättchen. Ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser und ver- Salzsäure.

ril $C_{10}H_6N_2 = C_9H_6N.CN$. *Bildung.* Siehe die Säure (BEDALL, FISCHER). — le Nadeln (aus Ligroïn); Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Siedet ober- °. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwerer in Wasser und Ligroïn. n Salzsäure bei 100° langsam, rasch bei 140—150° verseift.

Chinolinbenzcarbonsäure ($CO_2H : N = 3^1 : 1$). *Bildung.* Beim Erhitzen menges von 18 Thln. p-Nitrobenzoësäure, 30 Thln. p-Amidobenzoësäure, 50 Thln. und 40 Thln. Vitriolöl (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 526). Aus der Reaktions- heidet sich schwefelsaure Chinolinbenzcarbonsäure ab, die man absaugt. Den Säure gewinnt man durch Neutralisiren der Mutterlauge mit Baryt und Fällen NO_3. — Pulver, aus mikroskopischen, vierseitigen Tafeln bestehend. Erweicht 80° und schmilzt bei 291—292°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, aber chter als die m-Säure. Reichlicher löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in ten Säuren und Alkalien. Das Ammoniaksalz giebt mit Kupferacetat einen grün- en, wenig krystallinischen Niederschlag und mit Kobaltnitrat eine röthliche, Fällung. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Chinolin. — $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2$. Dünne Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (?). Lichtblau- Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. — $Ag.\bar{A}$. Gleicht ganz dem Salz äure. — $C_{10}H_7NO_2.HCl$. Krystallpulver; krystallisirt zuweilen in langen Nadeln, die rem Verweilen in der Mutterlauge in ein Krystallpulver übergehen. Wird durch Wasser vollständig zersetzt als das Salz der m-Säure, dem es sonst in der Löslichkeit gleich $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend, die bald in grofse, elbe Blätter übergehen.

ycinchoninsäuren $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_6H_3.C_3H_2N(CO_2H)$. 1. *α*-Säure. *Bil-* Beim Erhitzen von *α*-Cinchoninsulfonsäure mit Kali (WEIDEL, COBENZL). — *Dar- g.* Man dampft die Lösung von 40 g Cinchoninsulfonsäure in 750 ccm Wasser und 200 g ein und erhitzt, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser leicht und völlig löst und mit säure viel SO_2 entwickelt. Dann wird die Masse in $1^1/_2$ l Wasser gelöst und alles Kali theoretischen Menge Schwefelsäure (mit der 6 fachen Menge Wasser verdünnt) verbunden. llte Oxycinchoninsäure wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt, dann mit $BaCO_3$ be- die Lösung mit Barytwasser gefällt und der Niederschlag mit H_2SO_4 genau zerlegt. — bes Krystallpulver. Schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 254—256°. Sehr löslich in siedendem Wasser und Benzol, etwas leichter in heifsem Alkohol oder . Die wässrige Lösung wird nicht gefärbt durch Eisenvitriol; mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Die Salze, namentlich jene mit Säuren, sind sehr leicht ich. Wird von $KMnO_4$ zu *α*-Pyridintricarbonsäure oxydirt. Zerfällt bei wieder- Destillation völlig in CO_2 und Chinophenol. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$. Hellgelbe, krümliche te; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_5NO_3 + H_2O$. Niederschlag, aus seide- len Nädelchen bestehend. — $Ag.C_{10}H_6NO_3.C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. Wird durch Fällen der it $AgNO_3$ in hellgelben Flocken erhalten, die sich bald in mikroskopische Nadeln ver- . Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{10}H_6NO_3$. Niederschlag, aus kleinen, gelblichen bestehend. — $C_{10}H_7NO_3.HCl + H_2O$. Kleine, orangegelbe Nadeln oder monokline Prismen. $H_7NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, asbestähnliche Nadeln. Wird durch Wasser und urch Salzsäure zerlegt.

2. β-Säure $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man löst 10 g β-Cinchoninsäure 50 g KOH und einer kleinen Menge Wasser, verdampft zur Trockne und erhitzt bis zum den Schmelzen. Die Masse wird in wenig Wasser gelöst, mit H_2SO_4 gefällt und schlag mit Alkohol ausgekocht. Die aus dem Alkohol gewonnene Säure wird siedendem Wasser umkrystallisirt (WEIDEL, *M.* 2, 571). — Mikroskopische, Blättchen. Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt, im geschlossenen Röhrchen 320°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem Wasser Leicht löslich in warmem Eisessig oder Mineralsäuren. Giebt mit Eisen Färbung. Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker, gefällt. Zerfällt Destillation in CO_2 und β-Oxychinolin. Liefert mit $KMnO_4$ Pyridintricarbo $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$ (getrocknet). Undeutlich krystallinische Krusten. — $C_{10}H_7NO_3.HC$ Feine, starkglänzende, monokline (?) Nadeln. Verliert in der Wärme oder durch Salzsäure. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, gelbe, monokline (?) Tafeln. Wasser zersetzt.

3. Xanthochinsäure $C_{10}H_7NO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. C mit 10 Thln. conc. Salzsäure auf 220—230° (SKRAUP, *M.* 2, 601). — Kle Körner. Beginnt oberhalb 300°, unter theilweiser Zersetzung, zu schmelzen. zum Theil unzersetzt. Zerfällt bei höherer Temperatur in CO_2 und Oxychi Lösungsmitteln schwerer löslich als Chininsäure. Leicht löslich in Alkalien un säuren mit tiefgelber Farbe; schwer löslich in organischen Säuren. Alle Salze — $Ca.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Feine, hellstrohgelbe Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in heif schwer in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Mattgelbe Krystallkrusten, sehr schwer löslich Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Xanthochinsaures Ammoniak giebt mit Kupferacetat eine flockige Fällung, die bei gelindem Erwärmen in ein tief dunkelgrünes Krystallpulv das in Wasser kaum löslich ist. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Weifsflockiger Niederschlag, de Trocknen hellgelb wird.

$C_{10}H_7NO_3.HCl + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Reichlich löslich verdünnter Salzsäure, kaum löslich in kalter, conc. Säure. Leicht löslich in wenig W viel Wasser tritt Spaltung in HCl und Xanthochinsäure ein. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2.Pt$ Gelbbraune, breite Nadeln, dem Mussivgold ähnlich. — $(C_{10}H_7NO_3)_2.H_2SO_4 + 3H_2$ sich beim Vermischen der Säure mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure in Prismen ab.

Methylälthersäure (Chininsäure) $C_{11}H_9NO_3 = CH_3O.C_9H_5N.CO_2H$. Bei der Oxydation von Chinin oder Conchinin mit Chromsäure (SKRAUP, *M.* *Darstellung.* Man lässt, innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden, eine wässrige Lösung von 20 in eine kochende Lösung von 10 Thln. Chininsulfat, 30 Thln. H_2SO_4 und 200 H_2O einfliefsen, kocht dann $^1/_2$—1 Stunden lang, reducirt die freie Chromsäure d und giefst die Flüssigkeit in eine Lösung von 80—90 g KHO in $^1/_2$ l Wasser. Man das Chromoxyd ab, concentrirt das mit H_2SO_4 nahezu neutralisirte Filtrat und ven Kaliumsulfat abgegossene Mutterlauge mit dem gleichen Volumen Alkohol. Die Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit 2—3 g conc. Salzsäure versetzt. Säure krystallisirt man aus verdünnter Salzsäure um. — Blass gelbliche, lange, dü Schmilzt bei 280° unter Zersetzung; sublimirt unter starker Zersetzung. Sc in kaltem und in heifsem Wasser, spurenweise löslich in Aether und Benzol lich in kochendem Alkohol. Die conc. alkoholische Lösung zeigt eine blaue die verdünnte Lösung eine violette Fluorescenz. Auf Zusatz von viel Wasser Tropfen Schwefelsäure verschwindet die Fluorescenz. Leicht löslich in Miner gelber Farbe, viel schwerer in Essigsäure. Die Lösung in Alkalien ist fa von Chromsäurelösung, beim Kochen, angegriffen. Liefert bei der Oxydatic lischer Chamäleonlösung Pyridintricarbonsäure. Wird von Essigsäureanhydrid griffen. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 230° in Methylchlorid u chinsäure. — $Ca(C_{11}H_8NO_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in kalte $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gleicht dem Kalksalz, ist aber in kaltem Wasser bedeutend $Cu.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat al flockiger Niederschlag erhalten, der beim Erwärmen sich sofort in ein grauviol pulver umwandelt. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Pulvriger Niederschlag.

$C_{11}H_9NO_3.HCl + 2H_2O$. Trikline, gelbe Tafeln. Unzersetzt löslich in wenig viel Wasser wird alle Salzsäure entzogen. — $(C_{11}H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Nadeln und Prismen. Bei Gegenwart von viel Salzsäure scheidet sich das Doppels freien, orangerothen Prismen ab.

4. Kynurensäure (Oxychinolincarbonsäure) $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. F Im Hundeharn bei Fütterung mit Fett oder mit Fett und wenig Fleisch 86, 125; 108, 354). Bei möglichst ausschliefslicher Fleischnahrung entsteht m säure (KRETSCHY, *M.* 2, 58). — *Darstellung.* Der frisch gelassene Harn wird

Cl angesäuert und der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt. Man löst die freie Säure nolt in verdünntem Ammoniak und fällt mit Essigsäure (SCHMIEDEBERG, SCHULTZEN, *A.* 55). — Der mit HCl angesäuerte Harn wird sofort mit Phosphorwolframsäure gefällt er Niederschlag durch Baryt zerlegt (HOFMEISTER, *M.* 5, 70). — Silberglänzende n (rhombische Prismen?). Verliert bei 140—145° das Krystallwasser und schmilzt bei 257—258° (KRETSCHY). Fast unlöslich in kaltem Wasser; 1000 Thle. Wasser bei 99,6° 0,9 Thle. (K.). Löslich in heifsem Alkohol und auch etwas in Aether. lt bei längerem Schmelzen in CO_2 und Kynurin (Oxychinolin). Mit Bromwasser Spaltung in CO_2 und Tetrabromkynurin ein. Beim Glühen mit Zinkstaub im rstoffstrome werden CO_2 und Chinolin gebildet. Mit Essigsäureanhydrid entsteht nbeständiges Acetylderivat (?). Beim Erwärmen mit PCl_5 und $POCl_3$ erhält man hlorhaltige Säure (K.).

alze: KRETSCHY. — $NH_4.C_{10}H_6NO_3$. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — K.Ā ,O. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine, seideglänzende ı; in heifsem Wasser schwerer löslich als das Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Schüppchen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. Hält $3H_2O$ (SCHMIEDE- SCHULTZEN). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelblichgrüner Niederschlag, aus mikroskopischen ı bestehend. Kaum löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Dicker, weifser Niederschlag; ılöslich in Wasser.

$_{10}H_7NO_3.HCl$. Wird durch Wasser in seine Componenten zerlegt (BRIEGER, *H.* 4, 92).

ß-Oxycinchoninsäure $C_{10}H_7NO_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Cinchonin- mit 3—4 Thln. KOH (KOENIGS, *B.* 12, 99). — Seideglänzende Nadeln. Sublimirt, ɔrsichtigem Erhitzen, in gelblichen Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer chendem, leichter in kochendem Alkohol oder Eisessig. Liefert mit PCl_5 das Chlorid hlorcinchoninsäure und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf :ine Base. — $Ag.C_{10}H_6NO_3$. Flockiger Niederschlag.

kridinsäure (Chinolindicarbonsäure) $C_{11}H_7NO_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei Oxydation von Akridin mit $KMnO_4$ (GRAEBE, CARO, *B.* 13, 100). — *Darstellung.* öst 10 g salzsaures Akridin in möglichst wenig heifsem Wasser, übersättigt schwach mit ılauge und lässt in die auf dem Wasserbade erhitzte Lösung sehr langsam eine Lösung 0 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser zufliefsen, so dass nie überschüssiges Kaliumpermanganat vorn ist. Dann wird filtrirt und mit HCl gefällt. — Feine Nadeln; wandelt sich beim rmen mit wenig Wasser in Tafeln um, die nur $1H_2O$ enthalten. Sehr wenig löslich ıltem Wasser, reichlicher in heifsem, leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether. llt bei 120—130° in CO_2 und ß-Chinolincarbonsäure. Liefert beim Glühen mit CO_2, Chinolin und etwas Indol. — Zweibasische Säure; verbindet sich nicht mit n.

CCXLV. Basen $C_nH_{2n-13}N$.

sen $C_{12}H_{11}N$. 1. **Diphenylamin** s. S. 889.
Amidodiphenyl s. S. 1231.

ısen $C_{13}H_{13}N$.

Base $C_{13}H_{11}.NH_2$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in den hochsiedenden Nebenıkten von der Fabrikation des Anilins (JACKSON, *B.* 8, 968). — *Darstellung.* Die 30—320° siedenden Antheile des Rohanilins werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, ch Naphtylaminsulfat und ein Oel ausfallen. Das Oel löst man in Alkohol, verdunstet ösung und versetzt den Rückstand mit starker Salpetersäure: es scheidet sich das Nitrat ase ab. — Bleibt beim Verdunsten der Lösungen ölig zurück, erstarrt aber nach r Zeit zu grofsen Prismen. Schmelzp.: 46,5—47,5° (JACKSON, *B.* 10, 961). Leicht h in Alkohol, Aether, Benzol. Giebt mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge sonitrilreaktion und ist daher eine primäre Base. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Flache Nadeln; löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2$. Fächerartige Gruppen, von halbcentimeterlangen, hellgelben Nadeln. Etwas löslich asser und Alkohol. — $C_{13}H_{13}N.HNO_3$. Nadeln; schwer löslich in Wasser, leichter in ol.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}NO = C_{13}H_{12}N(C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.: 114,2°. Unh in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (JACKSON).

Methyldiphenylamin s. S. 891.
Phenyltolylamin s. S. 929, 938.

4. **Benzylanilin** s. S. 947.
5. **Benzhydrylamin** s. S. 1241.
6. **Amidophenyltolyl** s. S. 1241.

3. Basen $C_{14}H_{15}N$. 1. **Aethyldiphenylamin** s. S. 892.
2. **Ditolylamin** s. S. 929, 934, 939.
3. **Dibenzylamin** s. S. 948.
4. **Phenylxylidin** s. S. 954.

4. Basen $C_{15}H_{17}N$. 1. **Methylditolylamin** s. S. 939.
2. **Tolylxylidin** s. S. 954.

5. Basen $C_{16}H_{19}N$. **Aethylditolylamin** s. S. 939.
2. **Aethyldibenzylamin** s. S. 949.
3. **Dixylylamin** s. S. 954.
4. **Ditolylmethylamin** s. S. 954.
5. **Diphenyläthylamin** s. S. 955.
Dianisamin $C_{16}H_{19}NO_2$ s. S. 1397.

6. Basen $C_{17}H_{21}N$. 1. **Isoamyldiphenylamin** s. S. 892.
2. **Oenanthylidennaphtylamin** s. S. 1217.

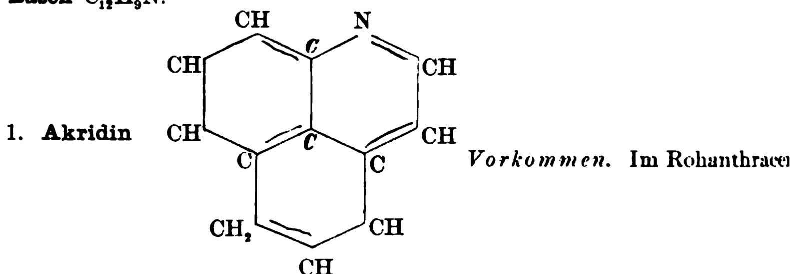
7. Isomylditolylamin $C_{19}H_{25}N$. s. S. 939.

8. Dicumylamin $C_{20}H_{27}N$ s. S. 957.

CCXLVI. Basen $C_nH_{2n-15}N$.

1. Basen $C_{12}H_9N$.

1. **Akridin**



Vorkommen. Im Rohanthrace[n] (Caro, *A.* 158, 265). — *Darstellung.* Die bei 300—360° siedenden Antheile des Stein[kohlentheers] werden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die Lösung mit $K_2Cr_2O_7$ [...] Niederschlag wird aus heißem Wasser umkrystallisirt, das Salz mit NH_3 zerlegt [...] Akridin in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst. Man fällt die Lösung mit conc. S[...] zerlegt das gefällte Salz durch NH_3. — Blättchen oder breite Nadeln; rhombi[sch] (aus kaltem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 107°; destillirt unzersetzt ob[...] Sublimirt in Nadeln. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig [...] siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und Kohlenwasserstoffen. D[...] zeigen im reflektirten Lichte eine blaue Färbung. Der Staub und die Dä[mpfe reizen] heftig zum Niefsen. Sehr beständig. Wird von Chamäleonlösung zu Akridinsä[ure ...] CrO_3 und Eisessig wirken äußerst schwierig ein; mit $KMnO_4$ und Eisessi[g ...] Nadeln $C_{12}H_7NO$ (?), die sich weder in verdünnten Säuren, noch Alkalien lö[sen ...] Zinkstaub in Akridin zurück verwandelt werden (Gräbe, Caro, *B.* 13, 103[...] säure wirkt nitrirend auf Akridin, mit Natriumamalgam entsteht Hydroakrid[in ...] wird von Kali oder conc. Salzsäure bei 280° nicht angegriffen. Es destillir[t ...] über glühendem Natronkalk oder Zinkstaub. — Schwache Base; die Salze sin[d ...] verlieren beim Kochen mit Wasser Säure. — $C_{12}H_9N.HCl + H_2O$. Säulen; [...] in Wasser. — $(C_{12}H_9N.HCl)_2.HgCl_2$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, unlöslic[h ...] — $(C_{12}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, kaum löslich i[n ...] $C_{12}H_9N.HCl.AuCl_3$. Gelbe, krystallinische Fällung; unlöslich in Wasser. — [...] Braunrother, krystallinischer Niederschlag; leicht löslich in kochendem Alkohol u[nd ...] braunrothen Tafeln krystallisirend. — $C_{12}H_9N.HJ.J_2$ (?). — $C_{12}H_9N.H_2CrO_4$. G[elber Nieder]schlag; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem und daraus in Nadeln krystallisirend.

däthylat. Beim Kochen von Akridin mit C_2H_5J entstehen die Verbindungen $N)_2.C_2H_5J$ und $C_{12}H_9N.C_2H_5J$. Die erstere ist in Wasser ziemlich schwer lösid krystallisirt in ziemlich großen, röthlichgelben Nadeln. Die andere Verg bildet keine rothe Nadeln und löst sich leicht in Wasser. Sie geht nach und n die erstere Verbindung über. — Bei häufigem Umkrystallisiren scheiden beide ylate wieder Akridin ab (GRÄBE, CARO).

.troakridine $C_{12}H_8N_2O_2 = C_{12}H_8(NO_2)N$. 1. α-Nitroakridin. *Darstellung.* Man t Akridin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), fällt aus der Lösung, durch Wasser, Dinitround dann durch NH_3 α- und β-Nitroakridin. Die beiden Mononitroderivate werden durch getrennt (GRÄBE, CARO, *A.* 158, 275). — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich h in $CHCl_3$. — Die Salze sind gelb, zeigen aber in wässriger Lösung keine blaue scenz.

Nitroakridin. *Darstellung.* Siehe α-Nitroakridin. — Blättchen oder Tafeln. zp.: 154°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem. Verbindet t Säuren.

.nitroakridin $C_{12}H_7N_3O_4 = C_{12}H_7(NO_2)_2N$. *Darstellung.* Siehe α-Nitroakridin. — hgelbe Tafeln (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, her in siedendem Eisessig. Verbindet sich nicht mit Säuren.

ydroakridin $C_{24}H_{20}N_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Akridinmit Natriumamalgam (GRÄBE, CARO). — *Darstellung.* Man destillirt den meisten ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, entfernt beigemengtes Akridin durch Zusatz von nd krystallisirt das Hydroakridin aus Alkohol um. — Farblose Säulen (aus Alkohol). zp.: 169°. Sublimirt unzersetzt in Säulen. Zerfällt beim Erhitzen auf 300° in stoff und Akridin. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht sem und in Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren; löst sich in Vitriolöl und laraus durch Wasser gefällt. Wird von Chromsäuregemisch sofort zu Akridin .

ılösliches Hydroakridin $C_{12}H_{11}N$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer kochencoholischen Lösung von Hydroakridin mit Natriumamalgam (G., C.). — Farblos; :h in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt beim Sublimiren in Akridin ydroakridin $C_{24}H_{20}N_2$. Löst sich in kochendem Nitrobenzol und in warmem ıl, dabei aber stets in Akridin übergehend.

ırbazol s. S. 1234.

hraminhydrür $C_{14}H_{13}N$ s. S. 2024.

e $C_{16}H_{17}NO$ s. S. 1398.

CCXLVII. Basen $C_nH_{2n-17}N$.

ın $C_{13}H_9N = C_{10}H_6\langle{CH=CH \atop N=CH}\rangle$. 1. α-Naphtochinolin. *Darstellung.* Man er–6 Stunden lang, am Kühler, ein Gemenge von 14 g α-Nitronaphtalin, 30 g α-Naphtalidin30 g Glycerin und 30 g H_2SO_4. Man gießt die Flüssigkeit ab, überschichtet sie mit und fügt Natronlauge hinzu, bis zur alkalischen Reaktion. Man verdunstet die ätherische nimmt den Rückstand in verd. Schwefelsäure auf und behandelt die saure Lösung mit und Aether. Die freie, über KOH entwässerte, Base wird destillirt, das Destillat, in Vol. Alkohol gelöst, mit (1 Mol.) H_2SO_4 gefällt, das Sulfat durch NH_3 zerlegt und die se destillirt (SKRAUP, *M.* 2, 165). — Krystalle (aus Aether); bleibt leicht lange flüssig. zp.: 50°; Siedep.: 251° bei 747 mm. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in l, Aether und Benzol. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. — $(C_{13}H_9N.HCl)_2$. ·$2H_2O$. Hellgelbe Prismen, sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_9N.H_2SO_4$. Gelbismen; äußerst löslich in Wasser, schwer in kochendem Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_9N$. $O_2)_3O$. Mikroskopische Nadeln.

Naphtochinolin. *Bildung.* Aus β-Naphtalidin, Nitrobenzol, Glycerin und (SKRAUP, *B.* 15, 896). — Schmelzp.: 90°. Liefert mit $KMnO_4$ eine Säure $O_4 + H_2O$, die von Eisenvitriol rothgelb gefärbt wird und bei 206° unter Entng von CO_2 schmilzt.

nzenylamidophenol $C_{13}H_9NO$ s. S. 1098.

nzenylamidothiophenol $C_{13}H_9NS$ s. S. 1188.

2. Basen $C_{14}H_{11}N$. 1. **Anthramin** $C_6H_4\langle{CH \atop CH}\rangle C_6H_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amidoanthrachinon (aus Anthrachinonsulfonsäure) mit Jodwasserstoffsäure (spec. G. = 1,7) und rothem Phosphor (H. RÖMER, *B.* 15, 224). Beim Erhitzen von Anthrol $C_{14}H_9(OH)$ (S. 1315) mit Alkohol und NH_3 auf 170° oder mit 3 Thln. Acetamid auf 280° (LIEBERMANN, *A.* 212, 57). — *Darstellung.* Man erhitzt Anthrol mit wässerigem Ammoniak (von 25 %) auf 200° (LIEBERMANN, BOLLERT, *B.* 15, 852). — Feine, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 236—237° (L.); 238° (R.). Mit Wasserdämpfen flüchtig, unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Die Lösung in Alkohol fluorescirt grün. Die essigsaure Lösung färbt sich mit einer Spur rauchender Salpetersäure roth. Liefert mit Arsensäure eine königsblaue Schmelze. Unlöslich in Alkalien. Wird von Natriumamalgam zu Anthraminhydrür $C_{14}H_{13}N$ reducirt. — $C_{14}H_{11}$... Glänzende Blättchen, schwer löslich in verdünnter Salzsäure. Die Lösung fluorescirt ... Wasser scheidet aus dem Salz freies Anthramin ab. — Das Sulfat ist schwerer löslich als das salzsaure Salz.

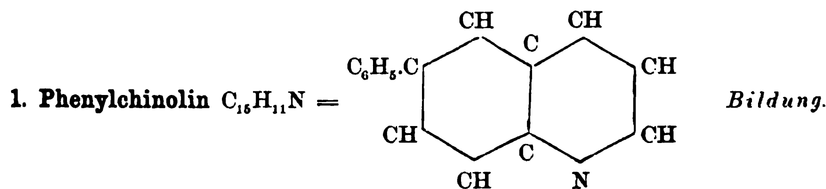
Acetylanthramin $C_{16}H_{13}NO = C_{14}H_9.NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch ... von Anthramin mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 240°. Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz. Liefert beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig Acetylamidoanthrachinon.

Anthraminhydrür $C_{14}H_{13}N$. *Bildung.* Man kocht eine alkoholische Lösung von Anthramin mit Natriumamalgam, unter bisweiliger Abstumpfung des Natrons durch Essigsäure (LIEBERMANN, BOLLERT, *B.* 15, 853). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Weichwerden unterhalb 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol. ... sich gegen Arsensäure wie Anthramin. Liefert mit Schwefelsäure eine Sulfosäure. Färbt sich an der Luft sehr bald fleischfarben oder gelblich. — $C_{14}H_{13}N.HCl$. ... lösliche, glänzende Nadeln.

2. **Amidophenanthren** s. S. 1268.
3. **Benzoïnimid** s. S. 1683.
Tolenylamidothiophenol $C_{14}H_{11}NS$ s. S. 1188.
Benzenylamidothiokresol $C_{14}H_{11}NS$ s. S. 1189.

CCXLVIII. Basen $C_nH_{2n-19}N$.

1. Phenylchinolin $C_{15}H_{11}N$ =



Bildung. Beim Erhitzen von p-Amidodiphenyl $NH_2.C_6H_4.C_6H_5$ mit Glycerin, Vitriolöl und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 562). — *Darstellung.* Wie bei Chinolin (S. 2006). — Rosettenförmig vereinigte rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 108—110°. Unzersetzt destillirbar, aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. — Das salzsaure Salz ist ei... $(C_{15}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; scheidet sich aus heißem Wasser als ... Krystallpulver ab.

2. Basen $C_{16}H_{13}N$. 1. **Phenylnaphtylamine** s. S. 1211, 1212.
2. **Flavolin** s. Flavanilin.

3. Tolylnaphtylamin, Benzylnaphtylamin $C_{17}H_{15}N$ s. S. 1212.

4. Xylylnaphtylamin $C_{18}H_{17}N$ s. S. 1212.

5. Apocinchen $C_{18}H_{17}NO$ s. S. 1920.

Basen $C_nH_{2n-21}N$.

1. Basen $C_{16}H_{11}N$. 1. **Amidopyren** s. S. 1280.
2. **Phenylnaphtylcarbazol** s. S. 1276.

Triphenylamin $C_{18}H_{15}N$ s. S. 892.
Amidotriphenylmethan $C_{19}H_{17}N$ s. S. 1282.
Tribenzylamin $C_{21}H_{21}N$ s. S. 949.

Basen $C_{24}H_{27}N$. 1. **Tritolylmethylamin** s. S. 954.
Triphenyläthylamin s. S. 955.
Tricumylamin $C_{30}H_{39}N$ s. S. 957.
Cholesterylnaphtylamin $C_{36}H_{51}N$ s. S. 1211.

CCXLIX. Basen $C_nH_{2n-23}N$.

Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N = C_6H_4\langle{CH \atop CH}\rangle C_6H_2\langle{CH:CH \atop N:CH}$. *Bildung.* Bei raschem Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Alizarinblau und 10 Thln. Zinkstaub (GRAEBE, *A.* , 344). — Farblose Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 170°; Siedep.: 446°. Dampfdichte bei 530° = 8,18 (ber. = 7,93). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; die Lösungen besitzen eine intensiv blaue Fluorescenz. Essigsäureanhydrid wirkt bei 200° nicht ein. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Anthrachinon oxydirt. — Kräftige Base. Die Salze sind gelb; ihre verdünnten alkoholischen Lösungen fluoresciren intensiv grün. — $C_{17}H_{11}N.HCl$. Kleine gelbe Säulen (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser und sehr wenig in Alkohol. — $(C_{17}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{11}N.HJ$. Dunkelgelbe Nadeln. Schwerer löslich das salzsaure Salz. — $C_{17}H_{11}N.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln; kaum löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Jodäthylat $C_{17}H_{11}N.C_2H_5J$. *Darstellung.* Aus Anthrachinolin und Jodäthyl bei 100° (GRAEBE). — Goldgelbe Nadeln; löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen sind gelb und fluoresciren grün. Wird von Kali nicht angegriffen. Mit Silberoxyd entsteht die freie Base; diese bildet gelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle.

Anthrachinolinchinon $C_{17}H_9NO_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2\langle{CH:CH \atop N:CH}$. *Darstellung.* Durch Kochen von 1 Thl. Anthrachinolin mit Eisessig und 2—3 Thln. CrO_3 (GRAEBE). Die Lösung wird in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Benzol umkrystallisirt. — Krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol; unlöslich in Alkalien. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthrachinolin. Schwache Base. — $C_{17}H_9NO_2.HCl$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser; wird beim Waschen mit Wasser nach und nach zerlegt. — $(C_{17}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{17}H_9NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln; schwer löslich in Alkohol und Benzol.

. **Diphenylmethylenanilin** $C_{19}H_{15}N$ s. S. 1676.
. **Diphenylmethylentoluidin** $C_{20}H_{17}N$ s. S. 1676.

CCL. Basen $C_nH_{2n-25}N$.

Base $C_{19}H_{13}N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Anilin auf 230—250° (BERNTHSEN, *A.* 192, 19). $2C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.CN = C_{19}H_{13}N.HCl + NH_4Cl + NH_3$. — Dicke Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 182—183°. Leicht löslich in Benzol, mäßig leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Die Lösungen reagiren neutral. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen und auch nicht bei der Destillation über Natronkalk. Eine Lösung von CrO_3 in Eisessig ist ohne Wirkung. — $C_{19}H_{13}N.HCl$. Rothe, spießförmige Prismen. Schmilzt über 220°. Fast unlöslich in reinem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, salzsäurehaltigem. Diese Lösung fluorescirt dunkelgrün.

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{13}N.C_6H_6$. Die aus Benzollösungen der Base anschließenden Prismen der Base halten 1 Mol. Benzol. Diese Krystalle trüben sich rasch an der Luft und werden undurchsichtig und zerreibbar.

. **Dinaphtylamine** $C_{20}H_{15}N$ s. S. 1212, 1213.

Basen $C_nH_{2n-29}N$.

Diphenylmethylennaphtylamin $C_{23}H_{17}N$ s. S. 1217.
Acetophenin $C_{24}H_{19}N$ s. S. 1668.
Dibenzylhydrylamin $C_{26}H_{23}N$ s. S. 1241.

Basen mit 2 Atomen Stickstoff.

Basen $C_nH_{2n+4}N_2$.

Hydrazine s. S. 172.
1. **Aethylendiamin** $C_2H_8N_2$ s. S. 398.
2. **Propylendiamin** $C_3H_{10}N_2$ s. S. 398.
   Diamidohydrin $C_3H_{10}N_2O$ s. S. 539.
3. **Butylendiamin** $C_4H_{12}N_2$ s. S. 398.

Basen $C_nH_{2n+2}N_2$.

Amidine s. S. 225.
Dimethylendiamin $C_2H_6N_2$ s. S. 398.
Diäthylendiamin $C_4H_{10}N_2$ s. S. 398.
Piperylhydrazin $C_5H_{12}N_2$ s. S. 1967.
Triacetondiamin $C_9H_{20}N_2O$ s. S. 246.

Basen $C_nH_{2n}N_2$.

1. **Amidoisovaleronitril** $C_5H_{10}N_2$ s. S. 234.
   Verbindung $C_5H_4Br_6N_2$ s. S. 1365.
2. **Basen** $C_6H_{12}N_2$. 1. **Hydracetamid** s. S. 230. — 2. **Triäthylendiamin** s.
3. **Nitrilodiacetonamin** $C_7H_{14}N_2O$ s. S. 244.
4. **Amidocaprylnitril** $C_8H_{16}N_2$ s. S. 300.
   Base $C_8H_{15}ClN_2$ s. S. 219.
5. **Acetonin** $C_9H_{18}N_2$ s. S. 247.
6. **Base** $C_{10}H_{19}ClN_2$. *Bildung.* Aus Diäthylformamid und PCl_5 (WALLACH, *B.*
7. **Base** $C_{13}H_{26}N_2$ s. S. 1965.
   Oxallyldipiperidin $C_{13}H_{26}N_2O$ s. S. 1966.

Basen $C_nH_{2n-2}N_2$.

Glyoxalin $C_3H_4N_2$ s. S. 481.
Oxalmethylin $C_4H_6N_2$. s. S. 475.
Oxaläthylin $C_5H_8N_2$ s. S. 476.
Oxalpropylin $C_6H_{10}N_2$ s. S. 477.
Oxalamylin $C_8H_{14}N_2$ s. S. 477.
Base $C_9H_{16}N_2$ s. S. 223.

CCLI. Basen $C_nH_{2n-4}N_2$.

Die Diamine $C_nH_{2n-8}(NH_2)_2$ entstehen: 1) durch Reduktion der Dinitroderivate [C]$_{2n-8}(NO_2)_2$ oder der Nitrobasen $C_nH_{2n-8}(NO_2).NH_2$ mit Essigsäure und Eisen oder Zinnchlorür; 2) beim Glühen der Diamidosäuren $C_nH_{2n-10}(NH_2)_2O_2$ mit Baryt. Diese Diamine sind fest, meist unzersetzt flüchtig und in Wasser viel leichter löslich als Anilin und seine Homologen. Sie verbinden sich natürlich mit 2 Mol. einer ein-schen Säure. Der Wasserstoff im Kern kann durch Haloïde und die Nitrogruppe, :r der Amidogruppen durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Die Sub-utionsprodukte der Diamine (mit Cl, Br, NO_2 im Kern) lösen sich schwerer in Wasser die Stammsubstanzen und sind schwächere Basen. Chlor- und Nitrophenylendiamin binden sich nur mit 1 Mol. Salzsäure. Der Wasserstoff im Kern kann auch durch Sulfonrest SO_3H vertreten werden. Man erhält dann **Sulfonsäuren**, welche bis jetzt st nicht durch direkte Vereinigung von Diaminen mit Schwefelsäure dargestellt worden , sondern durch Reduktion von Dinitrosulfonsäuren der Carbüre C_nH_{2n-6}.

Die Vertretung des Wasserstoffes in den NH_2-Gruppen durch **Alkoholradikale** lgt wie bei den übrigen Basen, d. h. es lassen sich alle 4 At. Wasserstoff vertreten. resultiren flüchtige Basen (z. B. Tetramethyl-p-Phenylendiamin), welche sich direkt 1 und 2 Mol. Jodür (Jodmethyl) verbinden und in Jodüre nicht flüchtiger Ammonium-n übergehen.

Die Substitution des Wasserstoffes in den NH_2-Gruppen durch **Säureradikale** wird bei den einsäurigen Basen ausgeführt, d. h. durch Behandeln der Diamine mit Säure-riden oder Anhydriden, oder durch bloſses Kochen mit Säuren. Es existiren aber Säurederivate der m- und p-Diamine. Die o-Diamine liefern beim Behandeln mit ren sofort Anhydride der Säurederivate, d. h. Amidine (s. d.).

Auch gegen **Aldehyde** verhalten sich die Diamine wie die übrigen organischen en, d. h. sie liefern, unter Wasseraustritt, stickstoffhaltige Derivate. Während aber p- und m-Diaminen Körper von kaum basischer Natur entstehen, welche durch ren leicht wieder in ihre Componenten — Aldehyd und Diamin — zerlegt werden, :rn o-Diamine kräftige Basen (s. **Aldehydine**. Unterscheidende Reaktion der o-Di-ne von den p- und m-Diaminen S. 2054).

Salpetrige Säure bewirkt die Substitution der Amidwasserstoffatome durch Stick-f. Bei den o-Diaminen tritt 1 Atom N an die Stelle von H_3 in **einem** Molekül min, während bei den m-Diaminen die Substitution in 2 Mol. Base erfolgt (LADEN-RG, *B.* 9, 219). $o\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = C_6H_4N_2(N)H + 2H_2O$. — $2(m\text{-})C_6H_4(NH_2)_2$ $HNO_2 = C_{12}H_{13}N_5 + 2H_2O$.

p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ unterscheidet sich von seinen Isomeren dadurch sehr fallend, dass es beim Kochen mit **Braunstein** und **verd. Schwefelsäure** in Chinon H_4O_2 übergeht. (Ein gleiches Verhalten zeigt das homologe **m-Mesitylendiamin**, ches **nicht** der p-Reihe angehört).

Eine Reihe isomerer Basen $C_nH_{2n-4}N_2$, **Ketine**, entsteht bei der Reduktion der rosoketone $C_nH_{2n-1}(NO)O$ mit Zinn und Salzsäure. $2C_3H_5(NO)O + 6H = C_6H_8N_2$ $4H_2O$. Die Ketine sind, das Anfangsglied $C_6H_8N_2$ ausgenommen, unzersetzt flüchtig. sind zweisäurige Basen und nur das Dipropylketin $C_{12}H_{20}N_2$ verhält sich wie eine ein-rige Base.

Isomer mit den Diaminen $C_nH_{2n-4}N_2$ sind die **Hydrazinbasen** S. 994.

Basen $C_6H_8N_2$.

.. **o-Phenylendiamin** $C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Glühen der beiden o-Diamido-nzoësäuren mit Baryt (GRIESS, *J. pr.* [2] 3, 143; SALKOWSKI, *A.* 173, 58). Bei der duktion von o-Nitranilin (ZINCKE, SINTENIS, *B.* 6, 123), von p-Brom-o-Nitranilin EYER, WURSTER, *A.* 171, 63; HÜBNER, *A.* 209, 360) oder von o-Dinitrobenzol (RINNE, NCKE, *B.* 7, 1374). — Blättchen (aus Wasser), quadratische Tafeln (aus $CHCl_3$). hmelzp.: 102—103° (HÜBNER). Siedep.: 252° (GR.). Leicht löslich in heiſsem Wasser, ıwer in kaltem; sehr leicht in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Eine nicht zu ver-nnte salzsaure Lösung der Base giebt mit einer conc. Eisenchloridlösung rubinrothe deln $C_{24}H_{18}N_6O.2HCl + 5H_2O$ (RUDOLPH, *B.* 12, 2212).

Salze: HÜBNER. — $C_6H_8N_2.2HCl$. Nadeln; leicht löslich in Wasser. — $C_6H_8N_2.2HCl$. Cl_4. Braunrothe Nädelchen. — $C_6H_8N_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. ıwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heiſsem. — $(C_6H_8N_2)_2.H_2SO_4$.

Chlorphenylendiamin $C_6H_7ClN_2 = C_6H_3Cl(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 : Cl = 1:2:4)$. *Bil-ng.* Bei der Reduktion von Chlor-o-Dinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_2Cl$ (Schmelzp.: 39°) mit

Zinn und Salzsäure (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 773). — Kleine, rautenförmige Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 72°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Reducirt Silberlösung in der Kälte. Giebt, in salzsaurer Lösung, mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung und einen amorphen, dunkelbraunrothen Niederschlag. Wird nur sehr langsam von Natriumamalgam angegriffen.

Dichlorphenylendiamin $C_6H_6Cl_2N_2 = C_6H_2Cl_2(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 : Cl : Cl = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Durch Reduktion von o-Nitro-(a-)m-Dichloranilin (Schmelzp.: 101°) mit Zinn und Salzsäure (WITT, *B.* 7, 1604). — Nadeln. Schmelzp.: 60,5°.

Bromphenylendiamin $C_6H_7BrN_2 = C_6H_3Br(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 : Br = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitro-p-Bromanilin (HÜBNER, *A.* 209, 359) oder von o-Nitro-m-Bromanilin (WURSTER, *B.* 6, 1544) mit Zinn und Salzsäure. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 63° (H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$ (REMMERS, *B.* 7, 347). Wird von Natriumamalgam in o-Phenylendiamin übergeführt.

Salze: HÜBNER. — $C_6H_7BrN_2.HCl$. Nadeln, äufserst löslich in Wasser, schwer in conc. Salzsäure. — $C_6H_7BrN_2.H_2SO_4$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol.

o-**Amidophenylurethan** $C_9H_{12}N_2O_2 = C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrocarbanilsäureester $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Zinnchlorür und Salzsäure (RUDOLPH, *B.* 12, 1295). — Lange asbestähnliche Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Zerfällt beim Erhitzen in Alkohol und o-Phenylenharnstoff. Das salzsaure Salz giebt mit Kaliumnitrit (in wässrigen Lösungen) einen krystallinischen Niederschlag $C_9H_{10}N_4O_2$, der bei 73° schmilzt. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Grofse Tafeln; in Wasser ungemein löslich.

o-Phenylenharnstoff $C_7H_6N_2O = C_6H_4\langle{NH \atop NH}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Amidophenylurethan. $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.NH_2 = C_2H_5.OH + C_6H_4.N_2H_2.CO$ (RUDOLPH, *B.* 12, 1296). — Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 305° unter Braunfärbung. Schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren.

Eine isomere Verbindung $OH.C_6H_4.NH(CN)$ (?) entsteht beim Entschwefeln von Oxyphenylthioharnstoff $OH.C_6H_4.NH.CS.NH_2$ (S. 1028, 1029.)

Di-p-Toluylphenylendiamin $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4(NH.C_8H_7O)_2$. *Bildung.* Entsteht neben Tolenylphenylamidin $C_6H_4.N_2H.C.C_6H_4.CH_3$, bei der Einwirkung von p-Toluylchlorid $C_8H_7O.Cl$ auf o-Phenylendiamin, in Gegenwart von Benzol (BRÜCKNER, *A.* 205, 114; HÜBNER, *A.* 210, 330). Man löst das Gemenge in Eisessig und fügt Wasser hinzu, wodurch nur das Toluidid gefällt wird. — Derbe Nadeln. Schmelzp.: 228°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Eisessig, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 170° in p-Toluylsäure und Tolenylphenylenamidin.

o-Phenylendiamin und Jodcyan. **Base** $C_{13}H_{12}N_4 = \left(C_6H_4\langle{NH \atop NH}\rangle\right)_2.C$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von o-Phenylendiamin mit Jodcyan. $2C_6H_4(NH_2)_2 + CNJ = (C_6H_4.N_2H_2)_2C + NH_4J$ (HÜBNER, FRERICHS, *B.* 9, 778). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Sublimirt in rothen Nadeln. Sehr löslich in Alkohol. — $C_{13}H_{12}N_4.2HCl$. Violette Blättchen. — $C_{13}H_{12}N_4.HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, schwarzblaue Nadeln; viel schwerer löslich als das zweifach saure Salz. — $C_{13}H_{12}N_4.2HNO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, schwarzblaue Nadeln. — $C_{13}H_{12}N_4.H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, dunkelblaue Oktaëder.

Benzoylderivat $C_{20}H_{16}N_4O = C_{13}H_{11}N_4(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Base mit Benzoylchlorid auf 150° (H., F.). — Kleine, gelbe Nadeln.

Nitrosoderivat $C_{13}H_8N_6O_3 = O\langle{N.C_6H_4.N(NO) \atop N.C_6H_4.N(NO)}\rangle C$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in die, mit Wasser angerührte, Base $C_{13}H_{12}N_4$ und Kochen des Gemisches (HÜBNER, *B.* 10, 1716). — Mikroskopische, rothe Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heifsem Eisessig. Leicht löslich in Alkalien.

Azoderivate des o-Phenylendiamins. 1. **Base** $C_{12}H_{10}N_4 = {N.C_6H_4.NH \atop N.C_6H_4.NH}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem o-Phenylendiamin mit Eisenchloridlösung (GRIESS, *J. pr.* [2] 3, 143; SALKOWSKI, *A.* 173, 60). — Das salzsaure Salz bildet rubinrothe Nadeln.

2. **Amidoazophenylen** $C_6H_5N_3 = C_6H_4\langle{NH \atop N}\rangle N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer sehr verdünnten Lösung von schwefelsaurem o-Phenylendiamin mit verd. Kaliumnitritlösung. $C_6H_8N_2 + HNO_2 = C_6H_5N_3 + 2H_2O$ (LADENBURG, *B.* 9, 222). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 98,5°.

o-Phenylendiaminsulfonsäure $C_6H_8N_2SO_3 + 1^1/_2H_2O = C_6H_3(NH_2)_2(SO_3H) + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von o-Dinitrobenzolsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lösung und Fällen mit Essigsäure (SACHSE, *A.* 188, 148). — Lange, rhombische Säulen. 100 g wässriger Löung halten bei 10° 1,04 g trockne Säure. Leicht löslich in heißem Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Reagirt stark sauer, giebt aber mit Basen schlecht charakterisirte Verbindungen. Vereinigt sich leicht mit Mineralsäuren. Geht beim Kochen mit salpetriger Säure und Bromwasserstoff in (v-)o-Dibrombenzolsulfonsäure über. — $C_6H_7N_2(SO_3H).HCl$. Röthliche Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_8N_2SO_3.HCl.SnCl_2$. *Bildung.* Aus o-Dinitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure. — Kleine Nadeln. — $C_6H_8N_2SO_3.HBr$. — $(C_6H_8N_2SO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Tafeln, sehr löslich in Wasser. — $C_6H_8N_2SO_3.H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Kleine, vierseitige Prismen.

Eine wahrscheinlich mit obiger Säure isomere o-Diamidobenzolsulfonsäure entsteht beim Erwärmen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit $7^1/_2$ Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100° oder aus Nitranilinsulfonsäure (erhalten aus o-Nitranilin und $H_2S_2O_7$) mit Zinn und Salzsäure (POST, HARDTUNG, *A.* 205, 96). — Sehr kleine Nadeln. Schmilzt nicht unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Braune, derbe Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Hellbraune, dünne, vierseitige Tafeln, in Wasser sehr leicht löslich.

2. **m-Phenylendiamin** $C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Dinitrobenzol oder m-Nitranilin mit Essigsäure und Eisen (HOFMANN, *J.* 1861, 512; 1863, 422) oder besser mit Zinn und Salzsäure (GERDEMANN, *Z.* 1865, 51). Bei der Reduktion von (a-)Brom-m-Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, SINTENIS, *B.* 5, 792). Beim Glühen von (s-)m-Diamidobenzoësäure mit Baryt (WURSTER, AMBÜHL, *B.* 7, 214). Beim Behandeln von (a-)m-Dinitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, *B.* 7, 149). — *Darstellung.* Man reducirt m-Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure, fällt das Zinn mit H_2S aus, übersättigt die Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Man reinigt die Base durch fraktionnirtes Destilliren (ZINCKE, SINTENIS). Man reibt das trockne salzsaure Salz mit Baryt zusammen und glüht das Gemenge in Verbrennungsröhren (WURSTER). — Scheidet sich aus den Lösungen meist ölig aus und erstarrt erst nach längerer Zeit oder sofort, wenn man das ölige Phenylendiamin mit einem Krystall der Base berührt. Schmelzp.: 63° (HOFMANN). Siedep.: 276—277° (i. D.) (Z., S.), 287° (HOFMANN). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Entwickelt mit Braunstein und Schwefelsäure kein Chinon. — $C_6H_8N_2.2HCl$. Feine Nadeln (H.). — $C_6H_8N_2.2HCl + 2SnCl_2$ (bei 100°). *Bildung.* Aus m-Dinitrobenzol, Zinn und Salzsäure (GERDEMANN, *Z.* 1865, 51). Krystalle. — $C_6H_8N_2.2HCl.SnCl_4$. *Bildung.* Aus Brom-m-Dinitrobenzol, Zinn und Salzsäure (ZINCKE, SINTENIS). — Gelbliche Prismen. — $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine, gelbe Nadeln (W.). — $C_6H_8N_2.H_2SO_4$ (H.).

Chlorphenylendiamin $C_6H_7ClN_2 = C_6H_3Cl(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 : Cl = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 50°) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 76). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Ligroïn.

Dibromphenylendiamin $C_6H_6Br_2N_2 = C_6H_2Br_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von m-Phenylendiamin mit Bromwasser (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 555). — Dunkelbrauner Niederschlag. Lässt sich aus Weingeist umkrystallisiren. Nicht sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, wenig oder gar nicht in Aether.

Nitrophenylendiamin $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_3(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Man trägt eine Lösung von Diacetylphenylendiamin in Eisessig in rauchende Salpetersäure ein und zerlegt das gebildete Mononitroderivat durch conc. Natronlauge, in der Kälte (BARBAGLIA, *B.* 7, 1259). — Gelbrothe Prismen. Schmelzp.: 161°. Löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Natron in NH_3 und Nitro-o-Amidophenol.

Chlornitrophenylendiamin $C_6H_6ClN_3O_2 = C_6H_2Cl(NO_2)(NH_2)_2.(NH_2 : NO_2 : NH_2 : Cl = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitro-(s-)Trichlorbenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 200° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 233). — Rothe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 192—194°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Essigsäure (von 50%) oder Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Bromnitrophenylendiamin $C_6H_6BrN_3O_2 = C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)_2.(NH_2 : NO_2 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitro-(s-)Tribrombenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 170—180° (KÖRNER, *J.* 1875, 353). — Orangerothe, goldglänzende Nadeln. Erweicht und zersetzt sich bei 163°. Giebt mit Aethylnitrit p-Bromnitrobenzol.

Methylphenylendiamin. Durch abwechselndes Behandeln von m-Phenylendiamin

mit Jodmethyl und Silberoxyd wird schliefslich das in leicht löslichen Blättchen krystallisirende Hexamethyljodür $C_6H_4N_2(CH_3)_6J_2$ erhalten. Als Zwischenprodukt bildet sich Tetramethylphenylendiamin $C_6H_4N_2(CH_3)_4$, das mit Jodmethyl zunächst das schwer lösliche Pentamethyljodür $C_6H_4N_2(CH_3)_5J$ liefert. Letzteres verbindet sich mit HJ zu $C_6H_4N_2(CH_3)_5.HJ_2$ (HOFMANN, *J.* 1863, 422).

Nitrosotrinitrotrimethylphenylendiamin $C_9H_{10}N_6O_7 = C_6H(NO_2)_3N_2(CH_3)_3$ ... *Bildung.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Tetramethylphenylendiamin mit Salpetersäure (WURSTER, MORLEY, *B.* 12, 1815). — Gelb, krystallinisch. Schmelzp.: 132°.

Tetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) m-Phenylendiamin mit (1 Thl.) Salzsäure und (2 Mol.) Holzgeist auf 180—190° (WURSTER, MORLEY, *B.* 12, 1814). — Flüssig, erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 256° (cor.). Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht Nitrosotrinitrotrimethylphenylendiamin. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl + 2H_2O$. Zerfliefsliche Krystalle.

Dibromtetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{14}Br_2N_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Tetramethylphenylendiamin mit Brom (WURSTER, MORLEY ...). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. — $C_{10}H_{14}Br_2N_2.HCl$.

Pentamethylphenylendiaminjodür $C_{11}H_{19}N_2J + H_2O = C_6H_4[N(CH_3)_2]...$ $+ H_2O$. *Bildung.* Aus Tetramethylphenylendiamin und Jodmethyl (WURSTER, MORLEY, *B.* 12, 1814). — Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt und zerfällt in seine Componenten bei 192°. Das Jodür verbindet sich direkt mit Säuren.

Dinitrophenylphenylendiamin $C_{12}H_{10}N_4O_4 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von m-Phenylendiamin mit (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol (LEYMANN, *B.* 15, 1237). — Schmelzpunkt: 172°.

Chlornitrophenylphenylendiamin $C_{12}H_{10}ClN_3O_2 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_3(Cl)(NO_2)$ (NH : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6). *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin und (a-)Chlor-o-Dinitrobenzol (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1158). — Carminrothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether, unlöslich in Wasser.

β-Dinaphtylphenylendiamin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Erhitzen von m-Phenylendiamin mit β-Naphtol auf 200° (RUHEMANN, *B.* 14, 2...). Violette, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Diacetylphenylendiamin $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4.(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Phenylendiamin mit Eisessig (BARBAGLIA, *B.* 7, 1257). — Kleine ... (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 191°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem und in Alkohol.

Diacetylnitrophenylendiamin $C_{10}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2).(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Man giefst eine eisessigsaure Lösung von Diacetylphenylendiamin in rauchende Salpetersäure (BARBAGLIA). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246°. In kaltem ... fast unlöslich, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und besonders in Eisessig.

Phenylendiglycinäthylester $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_6H_4(NH.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Phenylendiamin mit Chloressigester (J. ZIMMERMANN, *B.* ...). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 73°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Phenylenoxamid $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(NH)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin und Oxaläther (KLUSEMANN, *B.* 7, 1263). — Amorph, unlöslich.

Phenylenoxaminsäure $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.C_6H_4.NH.C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen vom m-Phenylendiamin in eine siedende Oxalsäurelösung (KLUSEMANN). — Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Verkohlung. Sehr leicht löslich in Alkalien. — $Ag.C_8H_7N_2O_3$. Lange Nadeln (aus Wasser). Entwickelt bei 170° ein Gemenge von CO und CO_2.

Phenylenharnstoff $C_7H_6N_2O = C_6H_4.(NH)_2.CO$. *Bildung.* Beim Sättigen einer Lösung von m-Phenylendiamin in $CHCl_3$ mit $CO.Cl_2$ (MICHLER, ZIMMERMANN, ... 2177). — Amorphes Pulver. Beginnt bei 300° sich zu bräunen, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Phenylendiharnstoff $C_8H_{10}N_4O_2 = C_6H_4.(NH.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus ... cyanat und Phenylendiamin (WARDER, *B.* 8, 1180). — Krystalle. Schmilzt ... Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in heifsem Wasser ... weniger in Alkohol.

Benzoylphenylendiamin $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung* ...

..cirt Benzoyl-m-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Schwefelammonium (BELL, *B.* ..98). — Krystalle. Schmelzp.: 125°.

Nach HÜBNER (*A.* 208, 298) krystallisirt das auf diese Weise dargestellte Benzoyl-..nylendiamin aus Alkohol in rhombischen Prismen, die bei 260° schmelzen. Es löst leicht in Alkohol, schwer in Wasser und gar nicht in $CHCl_3$.

Salze: BELL. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — ..$H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln, ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Dibenzoylphenylendiamin $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Aus ..saurem m-Phenylendiamin und Benzoylchlorid (RUHEMANN, *B.* 14, 2652). — Ver-..e Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in ..essig.

Dibenzoylnitrophenylendiamin $C_{20}H_{15}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH.C_7H_5O)_2.(NH:NO_2:$ ..$= 1:2$ oder $4:3$). *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen einer kalten, eisessig-..ren Lösung von Dibenzoylphenylendiamin in rauchende Salpetersäure (RUHEMANN). — ..be, rosettenförmig vereinigte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 222°. Schwer ..ich in Alkohol. Liefert beim Kochen mit Zinn und Salzsäure Benzoylbenzenyltri-..idobenzol.

m-Amidobenzoylphenylendiamin $C_{13}H_{13}N_3O = NH_2.C_6H_4.NH.CO.C_6H_4(NH_2)$. ..*ldung.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzoë-m-Nitranilid mit alkoholischem Schwefel-..monium (HUGH, *B.* 7, 1268). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 129°.

Carbo-m-Amidotetraimidobenzol $C_{25}H_{28}N_4 = (NH_2.C_6H_4.NH)_4C$. *Bildung.* Bei ..r Reduktion von Carbo-m-Nitrotetraimidobenzol (aus m-Nitranilin und Jodcyan) ..ÜBNER, *B.* 10, 1719). — Hellgelbes Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit sal-..triger Säure die Verbindung $[(OH.C_6H_4.N)_4N_2O(N.NO)_2]C$. — $C_{25}H_{28}N_4.4HCl$. Fast ..warze Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Phtalylphenylendiamine s. S. 1539.

m-Phenylendiamin und salpetrige Säure. Nach HOLLEMANN (*Z.* 1865, 557) ..tsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte Lösung von salzsaurem ..Phenylendiamin ein dunkelvioletter Niederschlag $C_{12}H_{10}N_4O_3$, der sich wenig in ..asser und noch weniger in Alkohol oder Aether löst. Beim Behandeln mit Zinn und ..lzsäure giebt er Anilin. — Versetzt man die verdünnte Lösung eines Phenylendiamin-..lzes mit Kaliumnitrit, so bildet sich ein brauner Niederschlag (Phenylenbraun). ..erselbe besteht aus drei Körpern, von denen Triamidobenzol $C_{18}H_{18}N_6$ (S. 974) das ..auptprodukt bildet.

Eine Lösung von m-Phenylendiamin in überschüssiger verd. Schwefelsäure färbt sich ..f Zusatz äufserst geringer Mengen von salpetriger Säure (0,1 mm im Liter) gelb. ..eufserst empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure; quantitative, colorimetrische Be-..immung dieser Säure) (GRIESS, *B.* 11, 625; TIEMANN, PREUSSE, *B.* 11, 628).

Phenylendiaminazobenzol (Chrysoïdin, Diamidoazobenzol) $C_{12}H_{12}N_4$. *Bil-..ung.* m-Phenylendiamin verbindet sich mit Diazobenzolnitrat zu Diamidoazobenzolnitrat ..S. 974).

Nithialin $C_{12}H_{16}N_4SO$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von Schwefel-..monium auf eine alkoholische Lösung von m-Dinitrobenzol oder m-Nitranilin (ARPPE, ..96, 115). — Gelbes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 200°. Unlöslich in Wasser, ..hr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Löslich in conc. ..hwefelsäure und daraus durch Wasser unzersetzt fällbar. Zersetzt sich beim Kochen ..it conc. Kalilauge.

Phenylendiaminsulfonsäure $C_6H_8N_2SO_3 = C_6H_3(NH_2)_2(SO_3H)$. *Bildung.* Durch ..hitzen von 1 Thl. salzsaurem m-Phenylendiamin mit 5 Thln. rauchender Schwefel-..ure auf 170° oder aus m-Nitranilinsulfonsäure (erhalten aus m-Nitranilin und $H_2S_2O_7$) ..it Zinn und Salzsäure (POST, HARDTUNG, *A.* 205, 104). — Dimorph; die α-Form ..ldet bräunliche, monokline Tafeln, die β-Form trikline Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. ..rbe Prismen (aus wässrigem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. ..raune, lange Prismen. In Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol.

Phenylendiamindisulfonsäure $C_6H_8N_2S_2O_6 + H_2O = C_6H_2(NH_2)_2(SO_3H)_2 + H_2O$. ..*ildung.* Aus Dinitrobenzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (LIMPRICHT, *B.* 8, ..0). — Leicht lösliche Quadratoktaëder. Entwickelt, beim Glühen mit Natronkalk, ..-Phenylendiamin. — $C_6H_6N_2O_6.Sn + H_2O$. Nadeln.

Diazoderivat $C_6H_2N_4S_2O_6 = C_6H_2\left\langle\begin{matrix}N_2\\(SO_3)_2\end{matrix}\right\rangle N_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von ..lpetriger Säure in die mit Alkohol angerührte Phenylendiamindisulfonsäure (LIMPRICHT). — Gelbliches Krystallpulver. Geht beim Kochen mit Wasser in Resorcindisulfonsäure über ..d beim Kochen mit absol. Alkohol, unter Druck, in Benzoldisulfonsäure.

Bromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_7BrN_2SO_3 + H_2O = (NH_2)_2.C_6H_2Br.SO_3H + H_2O(NH_2 : Br : NH_2 : SO_3H = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Tribromdinitrobenzolsulfonsäure ($NO_2 : Br : NO_2 : Br : SO_3H : Br = 1:2:3:4:5:6$) mit Zinnchlorür (BÄSSMANN, *A.* 191, 244). Hierbei entstehen zugleich Dibrom- und Tribromsulfonsäure. — *Darstellung.* Ein Theil der Monobromsäure scheidet sich beim Erkalten der Lösung ab. Den Rest gewinnt man durch Ausfällen des Zinns mit H_2S, Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade und Waschen des Rückstandes mit Alkohol, welcher die Tribromsäure aufnimmt. Das von Alkohol nicht Gelöste nimmt man in Wasser auf und erhält daraus zuerst Krystalle der Monobrom- und hierauf solche der Dibromsäure. — Nadeln. Krystallisirt bei raschem Ausscheiden, wasserfrei; bei langsamer Krystallisation hält die Säure 1 H_2O. 100 g wässriger Lösung von 20° halten 0,4611 g wasserfreier Säure. Unlöslich in absol. Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Verbindet sich nicht mit Säuren. Auf Zusatz von Bromwasser entsteht Dibromphenylendiaminsulfonsäure und dann Bromanil $C_6Br_4O_2$. Geht beim Erhitzen mit Aethylnitrit in p-Brombenzolsulfonsäure über. — $Ba(C_6H_6BrN_2SO_3)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dibromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_6Br_2N_2SO_3 + H_2O = (NH_2)_2.C_6HBr_2.SO_3H + H_2O$. *Bildung* und *Darstellung* s. Bromphenylendiaminsulfonsäure (B.). — Äusserst schwer lösliche, rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Tribromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_5Br_3N_2SO_3 = (NH_2)_2.C_6Br_3.SO_3H$. *Bildung.* Siehe die Monobromsäure (B.). — $Ba(C_6H_4Br_3N_2SO_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Braune ...

3. **p-Phenylendiamin** $C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Dinitrobenzol (ZINCKE, RINNE, *B.* 7, 871), von p-Nitranilin (HOFMANN, *J.* 1863, 422), von Amidoazobenzol (MARTIUS, GRIESS, *Z.* 1866, 136) mit Zinn und Salzsäure. Beim Erhitzen von Dinitroazobenzol oder Hydrazoanilin (S. 982) mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr, auf 100° (LERMONTOW, *B.* 5, 235). Bei der Destillation von p-Diamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 201). — *Darstellung.* Man behandelt Acet-p-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Salzsäure (HOBRECKER, *B.* 5, 920). Die freie Base erhält man durch Destillation des mit wasserfreier Soda gemischten, trocknen, salzsauren Salzes (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1531). — Tafeln (aus Aether). Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 140°; Siedep.: 267° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Wasser. Giebt beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Chinon. Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von p-Phenylendiamin entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$. Versetzt man salzsaures Phenylendiamin mit Chlorkalklösung, so fällt Chinondichlordiimid $C_6H_4Cl_2N_2$ aus (KRAUSE, *B.* 12, 52).

Salze: HOFMANN. — $C_6H_8N_2.2HCl$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, fast unlöslich in Salzsäure. — $C_6H_8N_2.2HCl.2SnCl_2$. Nadeln (HÜBNER, *A.* ...). — $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Hellgelbe Blätter, in Wasser leicht löslich, leicht zersetzbar. — $C_6H_8N_2.2HBr$. — $C_6H_8N_2.H_2SO_4$. Leicht lösliche Blättchen (NIETZKI, *B.* 11, 1098).

Chlorphenylendiamin $C_6H_7ClN_2 = (NH_2)_2.C_6H_3Cl(NH_2 : Cl : NH_2 = 1:2 ...)$. *Bildung.* Aus p-Nitro-(v-)m-Dichloranilin (Schmelzp.: 188°) mit Zinn und Salzsäure (WITT, *B.* 8, 145). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 123,5°. — $C_6H_7ClN_2.H...$ Nadeln.

Tetrachlorphenylendiamin $C_6H_4Cl_4N_2 = C_6Cl_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim ... von Chinondichlordiimid $C_6H_4(NCl)_2$ mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) (KRAUSE, *B.* 12, 51). — Hellröthliche Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 218°. Fast unlöslich in Wasser und kalter Salzsäure (spec. Gew. = 1,2), wenig löslich in kochender ..., leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Wird von $SnCl_2$ nicht angegriffen. Salpetersäure oxydirt zu $C_6Cl_4O_2$.

Nitrophenylendiamin $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_3(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei ... von (a-)m-Dinitranilin mit Schwefelammonium (GOTTLIEB, *A.* 85, 27). Beim ... von Acetnitrophenylendiamin $C_6H_3(NO_2)(NH.C_2H_3O)_2$ mit Natronlauge (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1533). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Löslich in Wasser und Alkohol. Einsäurige Base.

Salze: GOTTLIEB. — $C_6H_7N_3O_2.HCl + H_2O$. Gelbbraune Nadeln oder P... — $(C_6H_7N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Braunrothe Prismen (HOFMANN, *A.* 115, 256). — $C_6H_7...$ Blättchen. — $(C_6H_7N_3O_2)_2.H_2SO_4$. Schuppen. — $(C_6H_7N_3O_2)_2.C_2H_2O_4$. Feine, gel... Schwer löslich in Wasser. — $(C_6H_7N_3O_2.HCN)_2.Pt(CN)_2 + 5H_2O$. Hellbraunge... Prismen.

Nitrodiazophenylendiamin $C_6H_4N_4O_2 = C_6H_3(NO_2)\langle {NH \atop N} \rangle N$. *Bildung.* ...leiten von salpetriger Säure in eine mäßig conc. Lösung von salpetersaurem Nitrophenylendiamin (HOFMANN, *A.* 115, 251). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schme...

[illegible]limirt unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in sieden-[illegible] sehr löslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer, verbindet sich mit Basen. Ver-[illegible]rt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure. — $K.C_6H_3N_4O_2$. Abgeplattete [illegible]nen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Kalilauge. — $Ag.C_6H_3N_4O_2$. Amorpher [illegible]erschlag. Verpufft bei gelindem Erhitzen.

Dinitrophenylendiamin $C_6H_6N_4O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen Acetdinitrophenylendiamin mit alkoholischem Ammoniak auf 150° (BIEDERMANN, [illegible]OUX, *B.* 7, 1532). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 294°. Löslich in heißem Wasser [illegible] Alkohol, schwer in Aether. Einsäurige Base. Löst sich in Natronlauge und [illegible]ällt beim Kochen damit in NH_3 und Isodinitrohydrochinon. — $[C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2.$ [illegible]$]_2.PtCl_4$.

Bromnitrophenylendiamin $C_6H_6BrN_3O_2 = (NH_2)_2.C_6H_2Br(NO_2)(NH_2:NO_2:NH_2:Br$ [illegible]$:2:4:5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribromnitrobenzol ($Br:NO_2:Br_2 = 1:2:4:5$) [illegible]melzp.: 93,5°) mit alkoholischem Ammoniak auf 100—120° (KÖRNER, *J.* 1875, 353). [illegible]Orangefarbene Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 156°. Wenig löslich in Alkohol. [illegible]rd beim Erhitzen mit Kalilauge nicht verändert. Giebt mit Aethylnitrit p-Brom-[illegible]obenzol.

Dimethylphenylendiamin $C_8H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der [illegible]duktion von Nitrosodimethylanilin (SCHRAUBE, *B.* 8, 619) oder Nitrodimethylanilin [illegible]EBER, *B.* 10, 762) mit Zinn und Salzsäure. — *Darstellung.* Man behandelt Nitroso-[illegible]methylanilin mit Zinn und Salzsäure, fällt aus der Lösung, durch Einleiten von Salzsäuregas, [illegible] Zinndoppelsalz des Phenylendiamins vollständig nieder und trägt Letzteres in Natronlauge [illegible] Die abgeschiedene Base nimmt man in Benzol auf (WURSTER, *B.* 12, 523 u. 530). — [illegible]adeln (aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 41°; Siedep.: 257° [illegible]D.) (WURSTER). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. [illegible]rflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome [illegible]f 180° in CH_3Cl und p-Phenylendiamin. Liefert beim Behandeln mit Braunstein und [illegible]hwefelsäure Chinon (W.). — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Sehr zerfließliche Blättchen. — $C_8H_{12}N_2.$ [illegible]$Cl.SnCl_2$. Würfel (aus Alkohol) (WEBER). — $C_8H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$ (SCHRAUBE). — Das [illegible]lpetersaure und schwefelsaure Salz bilden in Wasser sehr leicht lösliche, dünne Blättchen.

Farbstoffe aus Dimethylphenylendiamin. 1. **Blauer Farbstoff** $C_{16}H_{18}N_4S.HCl$. [illegible]*ildung.* Beim Behandeln einer schwefelwasserstoffhaltigen Lösung von salzsaurem [illegible]imethylphenylendiamin mit Eisenchlorid (KOCH, *B.* 12, 593). $2C_8H_{12}N_2 + H_2S + 4O$ [illegible] $C_{16}H_{18}N_4S + 4H_2O$. Der Farbstoff wird aus der Lösung durch $ZnCl_2$ niedergeschlagen. [illegible] Dunkelblaue Blättchen. Krystallisirt mit $1^1/_2H_2O$ und mit $4H_2O$. Leicht löslich in [illegible]asser und Alkohol. Die Lösung wird durch H_2S oder $Na_2S_2O_3$ entfärbt; schwache Oxy-[illegible]tionsmittel stellen die Färbung wieder her. Mit $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $K_2Cr_2O_7$ entstehen ge-[illegible]rbte Niederschläge.

2. **Rother Farbstoff** $C_{16}H_{18}N_4S_4.2HCl.ZnCl_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht aus Di-[illegible]ethylphenylendiamin, viel Schwefelwasserstoff und conc. Eisenchlorid (KOCH). $2C_8H_{12}N_2$ [illegible] $4H_2S + O_7 = C_{16}H_{18}N_4S_4 + 7H_2O$. — Kleine, grüne, metallglänzende Blättchen oder [illegible]adeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Alkalien entfärbt, Salzsäure [illegible]ellt die ursprüngliche Färbung nicht wieder her. Quecksilberchlorid fällt ein Doppel-[illegible]lz in dunkeln Nadeln.

3. **Rother Farbstoff** $C_8H_{11}BrN_2 = C_6H_4\langle{}^{NH}_{N(CH_3)}\rangle CH_2.HBr$ (WURSTER, *B.* 12, 2072). [illegible]*ildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiamin in Eisessig mit [illegible]ner eisessigsauren Lösung von ($1^1/_2$ At.) Brom (WURSTER, SENDTNER, *B.* 12, 1803). [illegible] Metallglänzende, grüne Krystallflimmer (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Löslich in [illegible]asser und Alkohol mit intensiv rother Farbe. Die Lösung wird durch SO_2 entfärbt; [illegible]hwache Oxydationsmittel stellen die rothe Farbe wieder her. Beim Behandeln mit Alkalien, [illegible]ssigsäureanhydrid oder Reduktionsmitteln entsteht Dimethyl-p-Phenylendiamin. — Das [illegible]rrocyanwasserstoffsalz bildet dunkelgrüne Nädelchen (WURSTER, *B.* 12, 2071).

Farbstoff aus Phenylendiamin $C_{24}H_{20}N_6S_2$. *Bildung.* Entsteht als salzsaures [illegible]alz beim successiven Behandeln einer sauren Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin [illegible]it H_2S und Eisenchlorid (LAUTH, *B.* 9, 1035). m- und o-Phenylendiamin geben unter [illegible]esen Umständen keinen Farbstoff (KOCH, *B.* 12, 2069). $4C_6H_8N_2 + 2H_2S + 5O =$ [illegible]$_{24}H_{20}N_6S_2 + 2NH_3 + 5H_2O$. — Die freie Base, aus dem salzsauren Salz mit NH_3 abge-[illegible]hieden, bildet kleine, braunschwarze Blättchen. — $C_{24}H_{20}N_6S_2.2HCl + 4H_2O$. Grüne, [illegible]ntharidenglänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. [illegible]ie Lösung wird durch reducirende Substanzen (H_2S, $Na_2S_2O_3$) entfärbt; Oxydations-[illegible]ittel stellen die Farbe wieder her. — $C_{24}H_{20}N_6S_2.2HCl + ZnCl_2 + H_2O$. — $C_{24}H_{20}N_6S_2.$ [illegible]$HCl + HgCl_2$. — $C_{24}H_{20}N_6S_2.2HNO_3 + 4H_2O$; — $C_{24}H_{20}N_6S_2.H_2SO_4 + H_2O$. — $C_{24}H_{20}N_6S_2.$ [illegible]$H_2O_4 + 4H_2O$.

Acetylderivat $C_{28}H_{34}N_6S_2O_2 = C_{24}H_{18}(C_2H_3O)_2N_6S_2$. *Bildung.* Aus d Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KOCH). — Farblose, krystallinische

Trimethyl-p-Phenylendiamin $C_9H_{14}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Behandeln des Nitrosoderivates mit conc. Salzsäure oder mit Zinn und Salzsäure (W. SCHOBIG, *B.* 12, 1810). — Flüssig, erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: löslich in Wasser. Die Lösungen der Salze geben mit schwachen Oxydationsmitteln prachtvoll rothviolette Färbung.

Acetylderivat $C_{11}H_{16}N_2O = C_9H_{13}(C_2H_3O)N_2$. Leicht löslich in Wasser tallisirt daraus in wasserhaltigen Prismen, die nach dem Trocknen bei (W., SCH.)

Nitrosotrimethyl-p-Phenylendiamin $C_9H_{13}N_3O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N(CH_3).NO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Tetramethyl-p-Phenylendiamin mit (3 Mol.) einer verdünnten Natriumnitritlösung (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12 Die Lösung wird mit Soda gefällt und der Niederschlag aus Wasser oder Benzol tallisirt. — Grünlichgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 98—99°. Leicht in Benzol, Aether, schwer in Ligroïn und in kaltem Wasser. Leicht löslich in Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Entwickelt beim Kochen mit Salzsäure Essigsäureanhydrid Stickoxyd.

Nitrosonitrotrimethyl-p-Phenylendiamin $C_9H_{12}N_4O_3 = N(CH_3)_2.C_6H$ $N(CH_3.NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Tetramethyl-p-Phenylendiamin oder von Nitrosotrimethyl-p-Phenylendiamin in Säuren mit überschüssigem Natrium (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1811). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 87°. in Wasser, leicht löslich in Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Entwickelt Kochen mit Salzsäure Stickoxyd und liefert ein Oel (Nitrotrimethyl-p-Phenylendiamin?). — $(C_9H_{12}N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Tetramethyl-p-Phenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin mit Natronlauge und überschüssig methyl wird ein Gemenge von $C_6H_4.N_2(CH_3)_4.HJ$ und $C_6H_4.N_2(CH_3)_5J$ erhalten erhält man die tetramethylirte Base durch Erhitzen von je 10 g Dimethylpheny mit 8 g Salzsäure und 8 g Holzgeist auf 170—180° und zuletzt auf 200° (Wu 12, 526; vrgl. HOFMANN, *J.* 1863, 422). — Blättchen (aus verdünntem Al Ligroïn). Schmelzp.: 51°; Siedep.: 260° (i. D.). Schwer löslich in kaltem Wa in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Die wässrige Lösung der sich an der Luft, nach kurzem Stehen, tief violettblau. Ebenso wirken Oxydat Giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure ein Nitroso- und ein Nitronitroso Trimethyl-p-Phenylendiamins und einen hellgelben Körper (Schmelzp.: 68°) (SCHOBIG, *B.* 12, 1807). — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl$. Kleine Krystalle. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl.Pt$ Krystallpulver. — $C_{10}H_{16}N_2.2H_2SO_4$. Blättchen.

Blauer Farbstoff $C_{10}H_{14}N_2$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen der wässrig von schwefelsaurem Tetramethyl-p-Phenylendiamin mit rothem Blutlaugensa sich das ferrocyanwasserstoffsaure Salz des Farbstoffes aus (WURSTER, SCHO 1808). — $C_{10}H_{14}N_2.H_4FeCy_6$. Dem Indigo völlig gleichende blaue, metallis Nädelchen. In Wasser mit blauer Farbe löslich. Auf Zusatz von Natron methyl-p-Phenylendiamin abgeschieden.

Versetzt man eine essigsaure Lösung von Tetramethyl-p-Phenylendiamin so scheiden sich mikroskopische Nadeln $\left(= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_2Br\\N(CH_3)CH_2\end{matrix}\right\rangle ?\right)$ mit grü glanz ab, die sich in Wasser und Alkohol mit intensiv blauer Farbe lösen. Du lauge wird aus diesem Körper wieder Tetramethyl-p-Phenylendiamin abgeschi

Pentamethylphenylendiaminjodid $C_{11}H_{19}N_2J = C_6H_4.N_2(CH_3)_5.J$. *Bil* steht leicht aus Tetramethylphenylendiamin und Jodmethyl (WURSTER). – Schmilzt noch nicht bei 270°.

Hexamethylphenylendiaminjodid $C_{12}H_{22}N_2J_2 = C_6H_4.N_2(CH_3)_6J_2$. *Bil* steht bei abwechselndem Behandeln von Phenylendiamin mit Jodmethyl und (HOFMANN, *J.* 1863, 422). — Blättchen.

Diäthylendiphenylentetramin $C_{16}H_{20}N_4 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix}N.(C_6H_4.NH_2)\\N.(C_6H_4.NH_2)\end{matrix}\right\rangle C_2H_4$.
Beim Behandeln von Dinitrodiäthylendiphenyldiamin $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_4.NO_2)_2$ m Salzsäure (MORLEY, *B.* 12, 1796). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 2 löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Die Lösungen der Salze geben mit Eisen violette Färbung.

Amidodiphenylamin $C_{12}H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bein von Mononitrodiphenylamin, Phenylamidoazobenzol (S. 973), Diphenylamid sulfonsäure (Tropaeolin OO) (S. 976) mit Essigsäure und Zinkstaub (NIETZKI

). — Blättchen. Schmelzp.: 61°. Versetzt man die Lösung eines Salzes dieser : Eisenchlorid, so entsteht eine rothe Färbung, die bald in grün umschlägt. Bei Concentration entsteht ein grüner Niederschlag, der sich mit karminrother Farbe H_2SO_4 löst. Bei weiterer Oxydation geht Amidodiphenylamin in Chinon über. $_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Blättchen, schwer löslich in Wasser.

tylamidodiphenylamin $C_{14}H_{14}N_2O = C_{12}H_{11}(C_2H_3O)N_2$. *Bildung.* Beim Er- von Amidodiphenylamin mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1401). — ı oder Nadeln. Schmelzp.: 158°.

midodiphenylamin $C_{12}H_{13}N_3 = NH(C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben .endiamin, beim Kochen von Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure oder mit ·rstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor (NIETZKI, *B.* 11, 1097). Man über- ie Lösung mit Alkali, schüttelt mit Aether aus und bindet die Basen an Schwefel- Erst krystallisirt schwer lösliches Diamidodiphenylaminsulfat. Entsteht auch bei ıktion von gelbem Dinitrodiphenylamin (S. 890) mit Essigsäure und Zinkstaub ι, WITT, *B.* 12, 1402). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 158° (N., W.). ızersetzt flüchtig. Giebt bei der Oxydation Chinon. Wird durch Aethylnitrit in lamin übergeführt. Die wässrige Lösung der Base wird durch Eisenchlorid, Chrom- s. w. intensiv dunkelgrün gefärbt. — $C_{12}H_{13}N_3.H_2SO_4$ (bei 120°). Lange, dünne n Wasser sehr schwer löslich. — $C_{12}H_{13}N_3.2HCl.PtCl_4$.

tylderivat $C_{16}H_{17}N_3O_2 = NH.(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Diamido- amin und Essigsäureanhydrid (NIETZKI). — Nadeln. Schmelzp.: 239°. Leicht ı Alkohol und Eisessig.

zoderivat $C_{12}H_9N_5Cl_2.PtCl_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von in Wasser rtem Sulfat $C_{12}H_{13}N_3.H_2SO_4$ mit salpetriger Säure entsteht das Diazosulfat. Es im Fällen mit HCl und $PtCl_4$ das Salz $C_{12}H_9N_5Cl_2.PtCl_4 + H_2O$(N.). — Goldgelbe, ıige Nadeln. — Das Diazosulfat $C_{12}H_9N_5.SO_4$ wird aus der wässrigen Lösung durch ınd Aether gefällt. Es bildet leicht lösliche Krystalle, die beim Kochen mit Alkohol ıylamin übergehen.

isomeres **Diamidodiphenylamin** entsteht bei der Reduktion von rothem iphenylamin (S. 890) mit Essigsäure und Zinkstaub (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1402). ig. Die Salze sind leicht löslich und schwierig umzukrystallisiren. — $C_{12}H_{13}N_3$. Cl_4.

tylderivat $C_{16}H_{17}N_3O_2 = C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_2N_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Essigsäureanhydrid (N., W.). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 203°.

ormylphenylendiamin $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4.(NH.CHO)_2$. *Bildung.* Beim Kochen ıenylendiamin mit conc. Ameisensäure (WUNDT, *B.* 11, 828). — Unkrystallinische Schmelzp.: 203,5—204°.

cetylphenylendiamin $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen henylendiamin mit Eisessig (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1531). — Kleine, ·che Oktaëder. Schmilzt über 295°. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, isessig.

cetylnitrophenylendiamin $C_{10}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2).(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* ıtragen einer eisessigsauren Lösung von Diacetphenylendiamin in ein Gemisch ıender Salpetersäure und sehr viel Eisessig (BIEDERMANN, LEDOUX). — Schmelzp.: Vird von alkoholischem Ammoniak bei 250—300° nicht verändert. Zerfällt bei . Erwärmen mit Natronlauge in Essigsäure und Nitrophenylendiamin.

cetyldinitrophenylendiamin $C_{10}H_{10}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* ıtragen einer eisessigsauren Lösung von Diacetphenylendiamin in ein Gemisch ·hender Salpetersäure und Eisessig (BIEDERMANN, LEDOUX). — Gelb. Schmelzp.: chwer löslich in Alkohol und Essigsäure. Wird von Kalilauge oder Barytwasser ımoniakentwickelung zersetzt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf steht Dinitrophenylendiamin.

ıethylacetylphenylendiamin $C_{10}H_{14}N_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bil-* Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin mit Eisessig (WURSTER, *B.* 12, 525). chen. Schmelzp.: 130°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 355°. Leicht lös- :ochendem Wasser, schwer in kaltem.

ıethylphenylendiaminoxaminsäure $C_{10}H_{12}N_2O_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_2O_2.OH$. *g.* Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin mit überschüssigem Oxaläther ı Dimethylphenylendiaminoxaminsäureester und Di-p-Amidodimethylphenyl- Aus dem Produkt entfernt man durch Aether den freien Oxaläther und dann ·armen Alkohol den Oxaminsäureester (SENDTNER, *B.* 12, 530). — Die freie gewinnt man durch Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge, Fällen des alzes mit $BaCl_2$ und Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure. Sie krystal- ı Wasser in Nadeln, aus Alkohol in Blättern. Schmilzt bei 192° unter Gasent-

wickelung. Leicht löslich in Wasser, schwer in kochendem Alkohol, [illegible] kaltem Alkohol und Ligroïn. — Das Kaliumsalz ist in kaltem Alkohol [illegible] Baryumsalz löst sich schwer in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_{10}H_{11}N_2O_3.C_2H_5$. Gelbe Blättchen oder [illegible] Nadeln. Schmelzp.: 117° (S.). Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, [illegible] warmem Alkohol.

Amid $C_{10}H_{13}N_3O_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_2O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem [illegible] und alkoholischem Ammoniak. — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 257—[illegible] löslich in Aether und in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol, [illegible] in kochendem Benzol. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind in [illegible] schwer, in kochendem leicht löslich. — $(C_{10}H_{13}N_3O_2)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle.

Di-p-Amidodimethylphenyloxamid $C_{18}H_{22}N_4O_2 = [(CH_3)_2N.C_6H_4.NH.CO]_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxaläther mit Dimethylphenylendiamin (S.). — [illegible] Krystallpulver. Schmilzt noch nicht bei 270°. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Benzol oder Chloroform. Zweisäurige Base; die Salze lösen sich leicht in Wasser.

Nitrodimethyl-p-Phenylendiaminoxaminester $C_{12}H_{15}N_3O_5 = N(CH_3)_2.C_6H_3[illegible]$ $NH(C_2O_2.OC_2H_5)(N:NO_2:NH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von [illegible]methyl-p-Phenylendiaminoxaminester in verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Natriumnitrit (WURSTER, SENDTNER, *B.* 12, 1805). — Rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: [illegible] Leicht löslich in warmem Benzol, weniger in Aether und kochendem Wasser. [illegible] beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Dimethyltriamidobenzol $(NH_2)_2.C_6H_3.N(CH_3)_2$. — Das salzsaure Salz ist ein zäher, gelber Körper.

Disuccinylphenylendiamin $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4.(N.C_4H_4O_2)_2$. *Bildung.* Beim [illegible]stündigem Erhitzen von Phenylendiamin mit Bernsteinsäure auf 200° (BIEDERMANN, *B.* 9, 1669). — Kleine Krystalle. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, [illegible] wenig löslich in Eisessig. Schmilzt oberhalb 360°, sublimirt bei Dunkelrothgluth. [illegible] sich unzersetzt in heifser, rauchender Salpetersäure.

Diamidodiphenylharnstoff $C_{13}H_{14}N_4O = CO(NH.C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetranitrocarbanilid $CO[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$ mit Zinn und Salzsäure (FLÜRSCHEIM, NEMES, *B.* 10, 1296). — Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Sublimirbar. — $C_{13}H_{14}N_4O.2HCl.SnCl_2$. Krystalle.

Dimethyl-p-Phenylendiaminharnstoff $C_9H_{13}N_3O = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus schwefelsaurem Dimethyl-p-Phenylendiamin und Kaliumcyanat (BINDER, *B.* 12, 536). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. Einsäurige Base; das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser sehr leicht löslich. — $(C_9H_{13}N_3O.HCl)_2PtCl_4$. Kleine, gelbe Blättchen.

Dimethyl-p-Phenylendiamindiharnstoff $C_{17}H_{22}N_4O = CO[NH.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 4 Thln. Dimethylphenylendiamin auf 130—150°. Das Produkt behandelt man mit warmem Alkohol, stellt das schwefelsaure Salz dar und zerlegt dieses durch Soda (BINDER). — Lange, feine Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 262°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in warmem Alkohol, leichter in kochendem Aceton. Zweisäurige Base. — $C_{17}H_{22}N_4O.2HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{17}H_{22}N_4O.H_2SO_4$. Kleine Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Wahrscheinlich entsteht derselbe Körper beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Dimethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ in $CHCl_3$ (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 14, 2179). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $C_{17}H_{22}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag.

Dimethyl-p-Phenylendiaminthioharnstoff $C_{17}H_{22}N_4S = CS[NH.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin mit CS_2 und Alkohol (BINDER, *B.* 12, 534). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 186,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren. Kaum löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Benzol. Sehr beständig. Beim Erwärmen des Thioharnstoffes mit Essigsäureanhydrid entsteht ein in Blättchen krystallisirendes, bei 71° schmelzendes Derivat. — Die Salze sind in Wasser leicht löslich. — $C_{17}H_{22}N_4S.2HCl$.

Carbo-p-Amidotetraimidobenzol $C_{25}H_{28}N_8 = (NH_2.C_6H_4.NH)_4.C$. *Bildung.* Beim Kochen von Carbo-p-Nitrotetraimidobenzol (aus p-Nitranilin und Jodcyan) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *B.* 10, 1718). — Tafeln. Schmelzp.: 138°. Unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{25}H_{28}N_8.8HCl$. Kleine Tafeln.

Nitrosoderivat $C_{25}H_{20}N_8O_7 = \frac{(OH.C_6H_4.N)_2O}{(OH.C_6H_4.N.NO)_2} > C$. *Bildung.* Beim Behandeln von Carbo-p-Amidotetraimidobenzol mit wässriger salpetriger Säure (HÜBNER). — [illegible]

er Niederschlag, unlöslich in Wasser und Eisessig, löslich in Schwefelsäure, schwer i in Natronlauge.

Benzoylphenylendiamin $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Er- . von Benzoyl-p-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_7H_5O_2)$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, B, 295). — Blättchen. Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$ Alkohol. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Perlmutterglänzende Nadeln. Schwer löslich in heißem r. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$. Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenylbenzoylphenylendiamin $C_{19}H_{16}N_2O = N(C_6H_5)(C_7H_5O).C_6H_4.NH_2$. *Bil-* . Beim Behandeln von p-Nitrodiphenylbenzamid mit Zinn und Eisessig (LELLMANN, , 826). — Röthliche Nadeln (aus Alkohol).

Benzoylbromphenylendiamin $C_{13}H_{11}BrN_2O = NH_2.C_6H_3Br.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* er Reduktion von p-Nitro-o-Brombenzanilid $C_6H_3Br(NO_2).NH(C_7H_5O)$ (HÜBNER, B. 09). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°.

Phtalylphenylendiamine siehe S. 1539.

Dimethylphenylendiaminsulfonsäure $C_8H_{12}N_2SO_3 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SO_3H$. *...ung.* Beim Behandeln von p-Nitrodimethylanilinsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure ...LER, WALDER, B. 14, 2176). — Große Rhomboëder. Leicht löslich in Wasser, ; in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 130°). Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Silberweiße Schüppchen.

p-Phenylendiamin und Benzaldehyd. **Dibenzyliden-p-Phenylendiamin** $_{16}N_2 = C_6H_4.N_2(CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Phenylendiamin 2 Mol.) Benzaldehyd auf 110—120° (LADENBURG, B. 11, 599). — Blätter (aus Alkohol). ...elzp.: 138—140°. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in seine Componenten.

Phenylenderivate unbekannter Constitution.

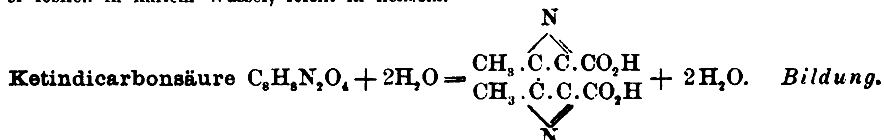
Dinitrophenylendiamin $C_6H_6N_4O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln Pikramid $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3$ mit alkoholischem Schwefelammonium bei 130° (NORTON, ...OT, B. 11, 327). — Lange, feine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210—211°. unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich löslich in ...ssig, sehr leicht in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge r Ammoniakentwickelung. — $C_6H_6N_4O_4.HCl$. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser in HCl die freie Base gespalten.

Acetylderivat $C_{10}H_{10}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_2.(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Dinitrophe- ...ndiamin und Acetylchlorid (NORTON, ELLIOT). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). ...nelzp.: 245—246°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigäther. Wird von kochen- Kalilauge nicht angegriffen. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 130° Nitro- ...ylendiamin. Wird von Jodphosphonium in höherer Temperatur nicht angegriffen.

Bromdinitrophenylendiamin $C_6H_5BrN_4O_4 = C_6HBr(NO_2)_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei ...erem Stehen von Dinitro-(a-)Tribrombenzol (Schmelzp.: 135,5°) mit alkoholischem ...noniak (KÖRNER, J. 1875, 354). — Sehr hell chamoisfarbene Flitter. Fast unlöslich ...lkohol und Aether. Wird durch Aethylnitrit nicht verändert. Zerfällt mit Kalilauge, er Kälte, in NH_3 und Bromdinitroamidophenol (?). Beim Erwärmen mit Kalilauge Bromdinitrooxyphenol gebildet.

Triphenylendiamin $C_{18}H_{12}N_2 = N_2(C_6H_4)_3$. *Bildung.* Bei sechsstündigem Er- ...n eines mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches von (2 Mol.) Anilin und (1 Mol.) ...benzol auf 230°; ebenso aus Diphenylamin, Nitrobenzol und Salzsäure; beim Erhitzen mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem, Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$ (S. 973) (WICHEL- ...s, DECHEND, B. 8, 1609). — Löst sich in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — $_{12}N_2.HCl$.

Ketin $N \langle \begin{matrix} C(CH_3).C(CH_3) \\ CH \quad CH \end{matrix} \rangle N$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Nitrosoaceton in Gemisch von Zinn und Salzsäure (TREADWELL, STEIGER, B. 15, 1060). $2C_3H_5(NO)O$ $H = C_6H_8N_2 + 4H_2O$. — Intensiv alkaloïdartig riechendes Oel. Siedet unter Zer- ...ng bei 170—180°. Sehr unbeständig. — $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen, sehr er löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.



Ketindicarbonsäure $C_8H_8N_2O_4 + 2H_2O =$ [Strukturformel: $CH_3.C.C.CO_2H$ / $CH_3.C.C.CO_2H$, durch N verbrückt] $+ 2H_2O$. *Bildung.* Aethylester entsteht beim allmählichen Eintragen von Nitrosoacetessigester in eine ...aure Lösung von Zinnchlorür (WLEÜGEL, B. 15, 1051). $2C_2H_5O.CH(NO).CO_2.C_2H_5$ $H = C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2 + 4H_2O$. — Das Produkt wird mit Wasser verdünnt, durch H_2S ...nt, das mit NaOH genau neutralisirte Filtrat im Wasserbade verdampft und der Rückstand

2. Basen $C_7H_{10}N_2$.

1. **o-Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2(CH_3:NH_2:NH_2 = 1:3:$ Reduktion von m-Nitro-p-Toluidin mit Zinn und Salzsäure (BEIL 158, 351). — Schuppen. Schmelzp.: 88,5°. Siedep.: 265°. Zie kaltem Wasser. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft $C_7H_{10}N_2.2HCl$. Nadeln (HÜBNER, *A.* 209, 364). — $C_7H_{10}N_2.H_2SO_4$ · 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 9,29 Thle. Salz.

Diamidoditolylharnstoff $C_{15}H_{18}N_4O = CO(NH.C_7H_6.NH_2)_2$. deln von Dinitrodi-p-Tolylharnstoff mit Zinn und Salzsäure (A. PE Glänzende, mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich vor dem Schmel Alkohol. — $C_{15}H_{18}N_4O.2HCl$. Amorph; löslich in kochendem Alkohol.

Benzoyltoluylendiamin $C_{14}H_{14}N_2O = NH(C_7H_5O).C_6H_3(NH$ $= 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyl-m-Nitro-p- Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 314). — Krystalle. Schmelzp.: 193 Destilliren in Wasser und Benzenyltoluylenamidin.

Dibenzoyltoluylendiamin $C_{21}H_{18}N_2O_2 = (NH.C_7H_5O)_2.C_6H_3.$ dem Monobenzoylderivat und Benzoylchlorid (HÜBNER). — Glänzende Schmelzp.: 260—261°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslic oder Eisessig.

o-Chlorbenzoyltoluylendiamin $C_{14}H_{13}ClN_2O = C_7H_4ClO.NH$ *dung.* Durch Behandeln von Chlorbenzoyl-m-Nitro-p-Toluid C_7H_4C mit Zinn und Eisessig, welcher mit trocknem Salzsäuregas gesä 13, 467). — Farblose Krystalle. Schmelzp: 153°. Leicht löslich der Destillation in die Anhydrobase $C_{14}H_{11}ClN_2$ über. — $C_{14}H_{13}ClN_2$ HNO_3.

Benzoylderivat $C_{21}H_{17}ClN_2O_2 = C_7H_4ClO.NH.(C_6H_3.CH_3)$. Aus o-Chlorbenzoyltoluylendiamin und Benzoylchlorid (SCHREIB). - 178°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Benzoylnitrotoluylendiamin $C_{14}H_{13}N_3O_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_2($ $NO_2:NH(C_7H_5O):NH_2 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Behandel nitro-p-Toluid $(CH_3:NO_2:NH(C_7H_5O):NO_2 = 1:3:4:5)$ mit Sch NER, *A.* 208, 317). — Sehr kleine, rothe Nadeln (aus Wasser). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Phtalyltoluylendiamin. S. S. 1539.

Amidoazotoluylen $C_7H_7N_3 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle N$. *Bildung* sehr verdünnten, wässrigen Lösung von o-Toluylendiaminsulfat m kochen der Lösung und Ausschütteln mit Aether (LADENBURG, *B.*

Salze: Hofmann; Hell, Schoop, *B.* 12, 723. — $C_7H_{10}N_2.HCl$ (Bernthsen, Trompetter, *B.* 11, 1759). Krystallinisch. — $C_7H_{10}N_2.2HCl$. — $C_7H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_7H_{10}N_2.HBr$. — $C_7N_{10}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, monokline (Strauss, *A.* 148, 157) Prismen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 5,58 Thle. Salz (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 158, 251). — Rhodanür $C_7H_{10}N_2.(HCNS)_2$. *Bildung.* Aus Rhodankalium und Toluylendiaminsulfat (Lussy, *B.* 7, 1265). — Prismen, löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald in den isomeren Toluylendithiodiharnstoff über.

Bromtoluylendiamin $CH_3.C_6H_2Br(NH_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von α-Bromdinitrotoluol mit Zinn und Salzsäure (Grete, *A.* 177, 262). — Rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Fast unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — $C_7H_9BrN_2.2HCl$. Lange Nadeln. — $C_7H_9BrN_2.2HNO_3$. — $C_7H_9BrN_2.H_2SO_4$. Kleine, sechsseitige Säulen. — Oxalat $C_7H_9BrN_2.C_2H_2O_4$.

Dasselbe (?) Bromtoluylendiamin entsteht beim Erhitzen von Dibenzoylbrom-m-Toluylendiamin mit alkoholischem Kali, im Rohr, auf 100° (Ruhemann, *B.* 14, 2659; vgl. Koch, *A.* 153, 134; Tiemann, *B.* 3, 220). — Blättchen. Schmelzp.: 104° (R.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2. Verbindet sich mit Säuren.

Nitrotoluylendiamin $C_7H_9N_3O_2 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diacetylnitrotoluylendiamin mit Natronlauge (Tiemann, *B.* 3, 219) oder mit conc. Salzsäure (Ladenburg, *B.* 8, 1211). — Lange, gelbe Nadeln mit violettem Glanze (aus Wasser). Schmelzp.: 154°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, etwas leichter in heißem Alkohol. — Schwache Base: die Salze werden durch Wasser zerlegt. Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in Wasser.

Diazoderivat $C_{14}H_{15}N_7O_4 = [CH_3.C_6H_2(NO_2).N_2H_2]_2HN$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrotoluylendiamin. Daneben entsteht eine in Alkohol lösliche Verbindung, die beim Kochen mit Alkohol in Nitrokresoläthyläther $CH_3.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$ übergeht (Ladenburg, *B.* 8, 1212). — Roth, amorph, in Lösungsmitteln nur spurenweise löslich. Sehr beständig.

Dinitrophenyltoluylendiamin $C_{13}H_{12}N_4O_4 = NH_2.C_7H_6.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch Kochen von m-Toluylendiamin mit (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol und Alkohol (Leymann, *B.* 15, 1237). — Rothe Täfelchen. Schmelzp.: 184°.

Formylderivat $C_{14}H_{12}N_4O_5 = NH(CHO).C_7H_6.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Aus Dinitrophenyltoluyendiamin und Ameisensäure (Leymann). — Schmelzp.: 157°.

Acettoluylendiamin $C_9H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3.(NH_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von (1 Mol.) Toluylendiamin mit (etwas weniger als 2 Mol.) Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt wird (Tiemann, *B.* 3, 221). — Lange, hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 158—159°. Schwieriger löslich in Alkohol, aber leichter löslich in siedendem Alkohol als Diacettoluylendiamin.

Acetbromtoluylendiamin $C_9H_{11}BrN_2O = CH_3.C_6H_2Br(NH_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Diacetbromtoluylendiamin mit Kalilauge auf 120° (Koch, *A.* 153, 134). — Blättchen. Schmilzt unter 100°. In heißem Wasser ziemlich löslich.

Acetdibromtoluylendiamin $C_9H_{10}Br_2N_2O = CH_3.C_6HBr_2.(NH_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Eingießen von Bromwasser in, mit Wasser angerührtes, Acettoluylendiamin (Tiemann, *B.* 3, 221). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 208° unter Schwärzung.

Acetdinitrophenyltoluylendiamin $C_{15}H_{14}N_4O_5 = NH(C_2H_3O).C_7H_6.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Dinitrophenyltoluylendiamin und Essigsäureanhydrid (Leymann, *B.* 15, 1237). — Schmelzp.: 163—164°.

Diacettoluylendiamin $C_{11}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Essigsäureanhydrid (Koch, *A.* 153, 132); bei längerem Kochen von Toluylendiamin mit Eisessig (Tiemann, *B.* 3, 8). Acetylchlorid wirkt nicht auf Toluylendiamin ein (Ladenburg, *B.* 8, 1211). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 221° (T.); 224° (L.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Natron in Toluylendiamin und Essigsäure. Beim Kochen mit nur 1 Mol. Natronlauge entsteht Acettoluylendiamin (K.).

Diacetbromtoluylendiamin $C_{11}H_{13}BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Diacettoluylendiamin und Bromwasser (Koch). — Feine Nadeln, sehr wenig löslich in heißem Wasser. Schmilzt nicht bei 240° (Tiemann, *B.* 3, 220).

Diacetnitrotoluylendiamin $C_{11}H_{13}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diacettoluylendiamin in rauchende Salpetersäure (Tiemann, *B.* 3, 9) vom spec. Gew. = 1,47 (Ladenburg, *B.* 8, 1211). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 253° (L.). Löst sich nur spurenweise in Alkohol, Aether u. s. w. Löslich in 300 Thln. heißem Aceton (L.).

Toluylenoxamethan $C_{11}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.*

Toluylenurethan $C_{13}H_{18}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. ameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ und Toluylendiamin (LUSSY, *B.* 7, 126 Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Destillirt gröfstentheils zerfällt in Alkohol und Toluylenisocyanat. Löslich in Aether.

Toluylenisocyanat $C_9H_6N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(N.CO)_2$. *Bildung.* und P_2O_5 (LUSSY, *B.* 8, 291). — Gelbe, heftig riechende Kryst Verbindet sich mit Alkohol zu Toluylenurethan, mit Ammoniak zu

Toluylenthioharnstoff $C_8H_8N_2S = CH_3.C_6H_3\left\langle{NH \atop NH}\right\rangle CS$. *B* tägigem Stehen von Toluylendiamin mit CS_2 und Alkohol (LUSSY, liches, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 149°. Löslich in Aethe Alkohol, unlöslich in Benzol. Giebt mit alkoholischem Kali un cyanürreaktion. Jodäthyl und Acetylchlorid wirken nicht ein. Es Behandeln mit P_2O_5 oder conc. Salzsäure, aus dem Thioharnstoff ei

Toluylendithiodiharnstoff $C_9H_{12}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.CS.N$ luylendiaminrhodanür $C_7H_{10}N_2(CNSH)_2$ wandelt sich, bei gewöhnlic kurzer Zeit in Toluylendithiodiharnstoff um (LUSSY, *B.* 7, 1265 Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Wasser und Aether, spurenweise Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Zerfällt beim Koch in NH_3 und Toluylensenföl.

Diäthyltoluylendithiodiharnstoff $C_{13}H_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H$ *Bildung.* Aus Toluylendithiodiharnstoff und Jodäthyl bei 105° (I Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 225°.

Diphenyltoluylendithiodiharnstoff $C_{21}H_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3$ *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Phenylsenföl (LUSSY, *B.* 8, 6 Schmelzp.: 238°. Zerfällt beim Kochen mit conc. HCl in Toluy phenyltoluylenguanidin.

Diacetyltoluylendithiodiharnstoff $C_{13}H_{16}N_4S_2O_2 = CH_3.C_6H_3$. *Bildung.* Aus Toluylendithiodiharnstoff und Acetylchlorid bei 105° Nadeln. Schmelzp.: 232°. Schwer löslich in heifsem Wasser, Alko lich leicht löslich in heifsem Eisessig.

Toluylensenföl $C_9H_6N_2S_2 = CH_3.C_6H_3(N.CS)_2$. *Bildung.* phenyltoluylendithiodiharnstoff mit conc. Salzsäure (LUSSY, *B.* 8, 669 zähflüssiges Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Mit Wasserdämpfe sich mit NH_3 zu Toluylendithiodiharnstoff und mit Anilin zu D diharnstoff.

Tetraphenyltoluylenguanidin $C_{33}H_{30}N_6 = CH_3.C_6H_3.[NH.$

Thiobenztoluylendiamin $C_{14}H_{14}N_2S = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.CS.C_6H_5$. *Bildung.* [Be]im Erhitzen von Benzenylamidotolylamidin $C_{14}H_{15}N_3$ (aus salzsaurem Toluylendiamin [und] Benzonitril) mit CS_2 auf 100°. $C_{14}H_{15}N_3 + CS_2 = C_{14}H_{14}N_2S + CNSH$ (BERNTHSEN, [TR]OMPETTER, *B.* 11, 1760). — Kleine, gelbe, undeutliche Blättchen. Schmelzp.: 197°.

Dibenzoyltoluylendiamin $C_{21}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Aus [To]luylendiamin und Benzoylchlorid (RUHEMANN, *B.* 14, 2656). — Täfelchen (aus Eisessig). [Sch]melzp.: 224°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Dibenzoylbromtoluylendiamin $C_{21}H_{17}BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NH.C_7H_5O)_2$. *Dar[ste]llung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dibenzoyltoluylendiamin mit Brom [(R]UHEMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214°. Löslich in Eisessig und CS_2. [W]ird von alkoholischem Kali, erst beim Erhitzen im Rohr auf 100°, zerlegt in Benzoë[säu]re und Bromtoluylendiamin.

Dibenzoylnitrotoluylendiamin $C_{21}H_{17}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH.C_7H_5O)_2$. *Dar[ste]llung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dibenzoyltoluylendiamin mit rauchen[de]r Salpetersäure (RUHEMANN). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°. [Z]erfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Nitrotoluylendiamin [(S]chmelzp.: 154°). Liefert beim Kochen mit Zinn und Salzsäure Benzenylamidotoluylen[am]idin.

Phtalyltoluylendiamin s. S. 1539.

Toluylendiaminsulfonsäure $C_7H_{10}N_2SO_3 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)(NH_2)_2$. *Bildung.* [A]us Toluylendiamin und rauchender Schwefelsäure (WIESINGER, *B.* 7, 464). — Kleine [Pr]ismen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — $Na.C_7H_9N_2SO_3 + 4H_2O$. [G]rofse, schiefe Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Prismen. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. [T]afeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — [Ba]$.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Schiefe Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Mn.\bar{A}_2 \cdot 3H_2O$.

m-Toluylendiamin und Aldehyde. 1. **Diönanthylidentoluylendiamin** [C_{21}]$H_{34}N_2 = CH_3.C_6H_3.(N.CH.C_6H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Oenanthol und Toluylendiamin [be]i 100° (H. SCHIFF, *A.* 140, 97). — Sehr dicke Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, wenig [lö]slich in Weingeist. Sehr schwache Base.

2. Glyoxal und Toluylendiamin verbinden sich, in Alkohol gelöst, zu dem **Körper** [C_{18}]$H_{18}N_4O$ (bei 100°). Derselbe bildet eine braune Krystallmasse. Giebt kein Platin[do]ppelsalz (SCHIFF, *B.* 11, 831).

3. **Difurfurotoluylendiamin** $C_{17}H_{14}N_2O_2 = C_7H_6N_2(C_5H_4O)_2$. *Bildung.* Durch Ver[m]ischen von 10 g Toluylendiamin mit 100 ccm Alkohol und 15 ccm Furfurol (SCHIFF, [*A.*] 201, 360). — Sehr kleine, orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 120—125°, ohne zu [sc]hmelzen. Giebt mit Salzsäure eine tief carmoisinroth gefärbte Lösung. — $C_{17}H_{14}N_2O_2$.[H]Cl.PtCl$_4$. Zimmtfarbig, krystallinisch.

4. **Dibenzylidentoluylendiamin** $C_{21}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_3.(N.CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus [T]oluylendiamin und Benzaldehyd bei 100° (SCHIFF, *A.* 140, 98). — Gelbliche, krystalli[ni]sche Masse. Schmelzp.: 122—128°. Indifferent. Geht bei 140—150° in Amarin über. [W]ird von Säuren, in der Wärme, nur wenig angegriffen. Entwickelt beim Erhitzen mit [al]koholischem Kali kein Ammoniak.

5. **Kupfersalhydrotoluylenamid** $Cu(OC_6H_4.CH.N)_2.C_7H_6$. *Bildung.* Aus m-To[lu]ylendiamin und Kupfersalicylür (SCHIFF, *A.* 150, 198). — Dunkelgrünes Krystall[pu]lver.

Azobenzoltoluylendiamin $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5N_2.C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$. *Bildung.* Das [N]itrat entsteht beim Vermischen gleicher Moleküle Diazobenzolnitrat und m-Toluylen[di]amin. Aus dem Nitrat wird durch NH_3 die freie Base gefällt (STEBBINS, *B.* 13, 717). — Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{13}H_{14}N_4$.HCl. [Or]angerothe Nadeln. In jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich. Bildet mit Metall[ch]loriden Doppelsalze.

m-Toluylendiamin verbindet sich mit p-Diazotoluolnitrat zu salpetersaurem [(...)]**Diamidoazotoluol** (S. 977).

Toluylenblau $C_{15}H_{18}N_4.HCl + H_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4.N:CH.C_6H_3(NH_2)_2.HCl + H_2O$. [*B*]*ildung.* Beim Vermischen der 30° warmen Lösungen von 36 g p-Nitrosodimethylanilin[hy]drochlorid und 24 g m-Toluylendiamin in je $^1/_2$ Liter Wasser. $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.HCl$ [+] $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2 = C_{15}H_{18}N_4.HCl + H_2O$ (WITT, *B.* 12, 933). — Flache, prismatische, [ku]pferbraun glänzende Krystalle. Leicht löslich mit kornblumblauer Farbe in kaltem [W]asser, Alkohol und Eisessig. Spuren von Säuren führen die Färbung in rothbraun [üb]er. Alkalien fällen aus dem salzsauren Salze die freie Base als ein braunes **Harz.**

Von Zinn und Salzsäure wird das Toluylenblau in Leukotoluylenblau übergeführt. Beim Kochen der Lösungen zerfällt das Toluylenblau in das Leukoblau und Toluylen...

Leukotoluylenblau $C_{15}H_{20}N_4 = (CH_3)_2.N.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_3(NH_2)_2$. Bildung. Beim Behandeln von Toluylenblau mit Zinn und Salzsäure entsteht salzsaures Leuko-toluylenblau, das krystallinisch, zerfliefslich und äufserst zersetzlich ist. Von Oxydationsmitteln wird es sofort in Toluylenblau übergeführt (WITT). — $C_{15}H_{20}N_4$... Krystalle.

Toluylenroth $C_{15}H_{16}N_4 + 4H_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4.N:C\overset{NH}{\overline{\quad}}C_6H_2(NH_2) + 4H_2O$. Bildung. Man kocht eine Lösung von Toluylenblau (in Wasser) 15—20 Minuten lang und fällt das gebildete Toluylenroth durch Zinnchlorlösung (WITT). — Die freie Base bildet orangerothe Nadeln. Die wasserfreie Base ist blutroth und sehr schwer löslich in Wasser. Die neutralen Salze sind rosenroth, in Wasser leicht löslich; die sauren Salze sind himmelblau und werden von Wasser in freie Säure und neutrales Salz gespalten.

Toluylenviolett $C_{14}H_{14}N_4 = CH_3.C_6H_3(NH_2)N:C\overset{NH}{\overline{\quad}}C_6H_3.NH_2$. *Bildung.* Man erhitzt 12 Stunden lang 9 g Toluylenblau und 2,4 g m-Toluylendiamin in wässriger, mit Essigsäure angesäuerter, Lösung auf 35—40°. $2CH_3.C_6H_3(NH_2)_2 + 3C_{15}H_{18}N_4 = 3C_{15}H_{20}N_4$ (Leukoblau) $+ C_{14}H_{14}N_4$ (WITT). — Karminroth; schwerer löslich als Toluylenroth. Die Lösungen sind fleischfarben und zeigen eine orangegelbe Fluorescenz. Die neutralen Salze sind violett, schwer löslich, die sauren sind grasgrün.

3. (v-)m-**Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2(NH_2 : CH_3 : NH_2 = 1:2:3)$ (?). **Toluylendiaminsulfonsäure** $C_7H_{10}N_2SO_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.SO_3H$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Dinitrotoluolsulfonsäure (durch Nitriren von p-Toluolsulfonsäure bereitet) mit Schwefelammonium (SCHWANERT, *A.* 186, 360). (Da in der Dinitrosäure die NO_2-Gruppen wahrscheinlich in der m-Stellung sich befinden, so kommt der Diamidosäure die entsprechende Constitution zu.) — Schiefe, rhombische Säulen. Schmilzt nicht bei 280°. Löslich in 1470 Thln. Wasser von 14°, leichter in heifsem, unlöslich in Weingeist. Verbindungen mit Basen krystallisiren schlecht. — $Ba(C_7H_9N_2SO_3)_2 + 4H_2O$. Ist leicht löslich in Wasser und Salzsäure. — $C_7H_{10}N_2SO_3.HCl + 2H_2O$. Kleine, schiefe, rhombische Säulen. Löslich in Wasser. Giebt an Wasser einen Theil der Säure ab. — $C_7H_{10}N_2SO_3.HBr + 2H_2O$. — $C_7H_{10}N_2SO_3.HNO_3 + H_2O$. Kleine, schiefe, rhombische Nadeln. — $(C_7H_{10}N_2SO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Rhombische Blätter.

Bromtoluylendiaminsulfonsäure $C_7H_9BrN_2SO_3 = CH_3.C_6HBr(NH_2)_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von 10 Thln. Toluylendiaminsulfonsäure in 200 Thln. Wasser mit 4 Thln. Brom (SCHWANERT). — Kleine, graugrüne Tafeln oder dicke, schiefe, rhombische Säulen. Schwer löslich in Wasser. Geht durch überschüssiges Brom in Dibromtoluylendiaminsulfonsäure über, gleichzeitig wird aber NH_3 und Schwefelsäure abgeschieden. Beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Gegenwart von absolutem Alkohol, entsteht eine Diazoverbindung. — $K.C_7H_8BrN_2SO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Dünne, blaue längliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Färbt sich beim Erhitzen über 100° dunkelblau.

4. p-**Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2(CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:2:5)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitro-o-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 352), von o-Amidoazotoluol (NIETZKI, *B.* 10, 832) oder von m-Amidoazotoluol (NIETZKI, *B.* 10, 11..) mit Zinn und Salzsäure. — Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 64° (N.); Siedep.: 27.. (NIETZKI, *B.* 10, 1157). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heifsem Benzol, schwierig in kaltem Benzol. Giebt beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Toluchinon. Das salzsaure Salz entwickelt mit Bittermandelöl keine Salzsäure (Anhydinreaktion), ist also keine Orthoverbindung (LADENBURG, *B.* 11, 1652; NIETZKI, *B.* 12, 2237). Versetzt man die Lösung eines Toluylendiaminsalzes mit wenig o-T... und dann mit Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv grüne Färbung (N.). — $C_7H_{10}N_2.2HCl$. Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{10}N_2.H_2SO_4$. Pulverig. 100 Thle. Wasser von 11,5° lösen 0,84 Thle. Salz (B., K.).

Dimethyltoluylendiamin $C_9H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Nitrosodimethyl-m-Toluidin mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1801). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 28°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Liefert beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Toluchinon (RIEDEL, *B.* 13, 126).

Acetylderivat $C_{11}H_{16}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_3O).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dimethyltoluylendiamin und Essigsäureanhydrid (W., R.). — Schmelzp.: 158°. — $(C_{11}H_{16}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$.

Tetramethyltoluylendiamin $C_{11}H_{18}N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethyltoluylendiamin mit Salzsäure und Holzgeist auf 180° (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1802). — Oel. Siedep.: 260°. Die freie Base giebt, in wässriger Lösung, mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, die mit HCl verschwindet. — $C_{11}H_{18}N_2.CH_3J$. Feine, lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Zerfällt bei der Destillation in Jodmethyl und die freie Base $C_{11}H_{18}N_2$.

Diacettoluylendiamin $C_{11}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.C_2H_3O)_2$. Grofse Prismen (aus wässrigem Alkohol) (NIETZKI, *B.* 10, 1157). Schmelzp.: 220° (N., *B.* 12, 2237).

5. Toluylendiaminderivate von unbekannter Constitution. **Toluylendiamin.** $CH_3.C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von „flüssigem" Dinitrotoluol (durch Nitriren von o-Nitrotoluol gebildet) (CUNERTH, *A.* 172, 227). — $C_7H_{10}N_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Kleine, feine Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten, bei gewöhnlicher Temperatur, 3,29 Thle. Salz.

Nitrotoluylendiamin $CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2(CH_3 : NH_2 : NH_2 : NO_2 = 1:2:4:6)$ (?). *Bildung.* Bei der Reduktion von (s-)Trinitrotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium (TIEMANN, *B.* 3, 218). — Kleine, rothe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Sublimirt nicht unzersetzt. Löslich in verd. Salzsäure.

6. Amidobenzylamin $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$. **Sekundäres p-Amidobenzylamin** $C_{14}H_{17}N_3 = (NH_2.C_6H_4.CH_2)_2.NH$. *Bildung.* Aus Di-p-Nitrodibenzylamin $[C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.NH$ mit Zinn und Salzsäure (STRAKOSCH, *B.* 6, 1060). — Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 106°. Destillirt unzersetzt. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{17}N_3.3HCl$. Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Salzsäure. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{17}N_3.3HCl.PtCl_4$. Rothgelbe Spiefse. — Das Nitrat und Sulfat sind in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Tertiäres Amidobenzylamin $C_{21}H_{24}N_4 = (NH_2.C_6H_4.CH_2)_3N$. *Bildung.* Bei kurzer Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Tri-p-Nitrotribenzylamin $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_3N$ (STRAKOSCH). — Glänzende Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Destillirbar (?). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerer Behandlung mit Zinn und Salzsäure in p-Toluidin und sekundäres Amidobenzylamin. — Das salzsaure Salz ist in Wasser, Alkohol und Salzsäure äufserst löslich. — Das Platindoppelsalz ist amorph.

Amidobenzylanilin $C_{13}H_{14}N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylnitrobenzylamin $C_6H_5.NH.(CH_2.C_6H_4.NO_2)$ und Schwefelammonium bei 100° (STRAKOSCH, *B.* 6, 1063). — Seideglänzende Schuppen. Schmelzp.: 88°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. — $C_{13}H_{14}N_2.2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. Basen $C_8H_{12}N_2$.

1- **Diamido-m-Xylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Dinitro-m-Xylol mit Zinn und Salzsäure (LUHMANN, *A.* 144, 275; FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 20). — Die freie Base sublimirt in Nadeln. — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Monokline Prismen (F., A., M.). — $C_8H_{12}N_2.2HCl.SnCl_2$. Monokline Prismen (F., A., M.). — $C_8H_{12}N_2.H_2SO_4$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Bromdiamido-m-Xylol $C_8H_{11}BrN_2 = (CH_3)_2.C_6HBr(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Diamido-m-Xylol und Bromwasser (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 555). — Feine Nadeln.

Nitrodiamido-m-Xylol $C_8H_{11}N_3O_2 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitroamidoxylol, beim Behandeln von Trinitro-m-Xylol mit alkoholischem Schwefelammonium (BUSSENIUS, EISENSTUCK, *A.* 113, 159; FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 6). — Zolllange, rubinrothe Prismen. Schmelzp.: 212—213°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

Salze: BUSSENIUS, EISENSTUCK. — $C_8H_{11}N_3O_2.HCl$. — $C_8H_{11}N_3O_2.2HCl$. — $C_8H_{11}N_3O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Rothe, monokline Krystalle (F., V.). — $C_8H_{11}N_3O_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Trikline Prismen. — $C_8H_{11}N_3O_2.(H_2SO_4)_2 + 2H_2O$. — $(C_8H_{11}N_3O_2)_2.H_2SO_4$.

Triäthylnitrodiamidoxylol $C_{14}H_{23}N_3O_2 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2).N_2H(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitrodiamidoxylol mit Jodäthyl auf 105° entsteht das jodwasserstoffsaure Salz $C_{14}H_{23}N_3O_2.HJ$ (BUSSENIUS, EISENSTUCK). — Kleine, gelbe Schuppen. Löslich in Weingeist und Aether. — $(C_{14}H_{23}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Klinorhombische, sechsseitige Prismen. — $C_{14}H_{23}N_3O_2.HJ$. Rothe, rhombische Krystalle.

2. **o-Diamido-m-Xylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)_2(CH_3 : CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:3:5:6)$. *Bildung.* Aus o-Nitro-m-Xylidin $(CH_3 : CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:5:6)$ mit Zinn und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 9, 1298). — Blättchen oder feine Nadeln. Schmelzp.: 74—75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. **Diamido-p-Xylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)_2(CH_3 : NH_2 : CH_3 : NH_2 = 1:2:4:5)$. ***Bildung.***

Durch Behandeln von Amidoazoxylol mit Zink und Salzsäure (NIETZKI, B. ... Nadeln. Schmelzp.: 150°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in ... Alkohol, schwieriger in Benzol und Aether. Wird durch Oxydation in Xylo... geführt. — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Blättchen.

4. **Base** $C_8H_{12}N_2$. *Vorkommen.* Findet sich neben der **Base** $C_{10}H_{16}N_2$ ... aus Rübenmelasse (SCHRÖTTER, *B.* 12, 1431). — Flüssig. Siedep.: 180—230° ... H_2SO_4. Krystalle.

5. **Dimethylketin** $C_8H_{12}N_2 = N\langle\begin{matrix}C(CH_3).(CH_3)C\\ C(CH_3)(CH_3)C\end{matrix}\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln ... Nitrosomethyläthylketon mit Zinn und Salzsäure (GUTKNECHT, *B.* 13, 1116; TREADWELL, *B.* 14, 1469). $2CH_3.CO.CH(NO).CH_3 + 6H = C_8H_{12}N_2 + 4H_2O$. — Kleine, glas... Prismen. Schmelzp.: 87°; Siedep.: 189°. Verbindet sich leicht mit Wasser zu ... Hydrat und wird aus der Lösung der Salze, durch Natron, als Hydrat gefällt ... Wasserdämpfen flüchtig. Wird von HJ, HNO_2, C_2H_5J und Essigsäureanhydrid ... gegriffen. Liefert mit Brom ein in orangerothen Blättern krystallisirende ... $C_8H_{12}N_2.Br_2$ (?), das an der Luft allmählich alles Brom verliert. — $C_8H_{12}N_2.2H...$ $+ 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln (G.). Verliert im Vacuum, über H_2SO_4, das Krystallwasser.

Hydrat $C_8H_{12}N_2 + xH_2O$. Nadeln. Verliert im Exsiccator, über $CaCl_2$, rasch ... Krystallwasser.

4. Basen $C_9H_{14}N_2$.

1. **Diamidomesitylen** $(CH_3)_3.C_6H(NH_2)_2(CH_3 : CH_3 : NH_2 : CH_3 : NH_2 = 1:3:...$ *Bildung.* Aus Dinitromesitylen (FITTIG, *A.* 141, 134) oder Trinitromesitylen ... BURG, *A.* 179, 176) mit Zinn und Salzsäure. — Lange, haarförmige Nadeln (aus ... monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90° (F.). Sublimirt bei vorsichtigem ... hitzen fast unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in ... und Aether. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Eisenchlorid entsteht Ox... chinon $(CH_3)_3.C_6H(OH)O_2$ (FITTIG, SIEPERMANN, *A.* 180, 27).

Salze: FITTIG. — $C_9H_{14}N_2.2HCl$. Quadratische Tafeln (aus Wasser). Leicht ... Wasser und Alkohol, unlöslich in conc. Salzsäure. — $C_9H_{14}N_2.H_2SO_4$. Blätter. Sehr ... lich in Wasser, kaum in kaltem Alkohol. — Oxalat $C_9H_{14}N_2.C_2H_2O_4$. Harte K... Wasser). Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Diacetamidomesitylen $C_{13}H_{18}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung* ... Kochen von Diamidomesitylen mit Eisessig (LADENBURG, *A.* 179, 177). — ... Schmilzt über 360°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren. Fast ... in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nitrodiamidomesitylen $C_9H_{13}N_3O_2 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)(NH_2)_2$. *Bild...* längerem Behandeln von Trinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium ... *A.* 141, 139). — Grofse, orangerothe Blätter (aus Wasser); grofse, monokline ... (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer ... heifsem, leicht löslich in Aether und in heifsem Alkokol. — $C_9H_{13}N_3O_2.2HCl$. Q... Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. **Cumylendiamin** $C_9H_{14}N_2 = (C_3H_7).C_6H_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Dinitro... Essigsäure und Eisen (HOFMANN, *J.* 1862, 354). — Krystalle. Schmelzp.: 47°

3. **Kyanconiin** s. S. 223.

5. Basen $C_{10}H_{16}N_2$.

1. **Base** im Fuselöl. *Vorkommen.* Im Fuselöl (s. Bas... oben).

2. **Diäthylketin** $N\langle\begin{matrix}C(CH_3).(CH_3).C\\ C(C_2H_5)(C_2H_5).C\end{matrix}\rangle N$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln vo... methylpropylketon mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam (TR... *B.* 14, 1463). — Schwach narkotisch riechendes Oel. Siedep.: 215—217° (cor.) ... alkalisch. Dampfdichte = 5,63 (ber. = 5,68). Verbindet sich leicht mit ... einem Hydrat. Wird von CH_3J, C_2H_5J, Essigsäureanhydrid, Jodwasserstoff ... Phosphor nicht angegriffen. Verbindet sich mit Brom. — Das salzsaure Salz b... leicht lösliche Krystalle. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Grofse, morgenrothe Prismen, in W... lich löslich. — $C_{10}H_{16}N_2.AgNO_3$. Krystalle, fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr l... in verdünnter Salpetersäure. Verliert beim Kochen mit Wasser alles Diäthylketin (Tr., ...

Hydrat $C_{10}H_{16}N_2 + xH_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 42,5°. Sublimirt bei vo... Erhitzen in grofsen Prismen. Verliert im Exsiccator, über $CaCl_2$, rasch alle... wasser.

Bromid $C_{10}H_{16}N_2.Br_2$. Fällt als intensiv gelber Niederschlag aus beim

[ve]r essigsauren Lösung von Diäthylketin mit Bromwasser (T.). — Sehr unbeständig. [Ge]ht schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol wieder in Diäthylketin über.

Dipropylketin $C_{12}H_{20}N_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosomethylbutylketon [CH_3].CO.CH(NO).C_2H_4.CH_3 mit Zinn und Salzsäure (TREADWELL, *B.* 14, 2160). — Stark [nar]kotisch riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 235—240°. Bräunt [sic]h bald an der Luft. Sehr schwer löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe [Ok]taëder, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{20}N_2.AgNO_3 + H_2O$. Krystalle. Unlöslich [in] kaltem Wasser, löst sich in kochendem sehr leicht unter Zersetzung.

Campheräthylimidäthylimidin $C_{14}H_{24}N_2O$ s. S. 520.

Sparteïn $C_{15}H_{26}N_2$ s. S. 1969.

Base $C_{16}H_{28}N_2O_3$. *Bildung.* Aus Dialdan und NH_3 (WURTZ, *J.* 1880, 524).

CCLII. Basen $C_nH_{2n-6}N_2$.

Benzenylamidin $C_7H_8N_2 = C_6H_5.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer [al]koholischen Lösung von salzsaurem Benzimidobutyläther $C_6H_5.C(NH).C_4H_9.HCl$ mit [al]koholischem Ammoniak fällt Salmiak aus. Das davon befreite Filtrat scheidet, beim [V]erdunsten unter der Luftpumpe, ein Gemenge von salzsaurem Benzenylamidin und Benz[im]idobutyläther aus. Aether nimmt nur den Letzteren auf (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1893). — [Das] freie Benzenylamidin erhält man aus dem salzsaurem Salz durch Versetzen mit Natronlauge, [Au]sschütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung im Vacuum (PINNER, KLEIN, [*B.*] 11, 6). — Krystallinisch. Schmelzp.: 75—80°. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in NH_3 [u]nd Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, sehr [le]icht in Alkohol. Zerfliefst an der Luft durch Anziehung von Wasser (und CO_2). Ent[w]ickelt bei längerem Aufbewahren Ammoniak. Reagirt stark alkalisch. Liefert mit C_2H_5J [e]in Aethylderivat und mit Essigsäureanhydrid Dibenzenyltriamin. — $C_7H_8N_2.HCl$. Platte [N]adeln, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_7H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, [k]urze, dicke Prismen. In Alkohol ziemlich leicht löslich. — $Ag.C_7H_7N_2$. Weifser Niederschlag.

Aethylbenzenylamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5.C(N.C_2H_5).NH_2$. *Bildung.* Das jodwasser[st]offsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Benzenylamidin mit Jodäthyl auf 100° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 7). — Dickölig, stark basisch. — $(C_9H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Dicke Prismen. Ziemlich [le]icht löslich in Wasser. Erweicht bei 95° und schmilzt vollständig bei 150°.

Dibenzenyltriamin (Dibenzenylimidoimid) $C_{14}H_{13}N_3 = [C_6H_5.C(NH)]_2NH$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Benzenylamidin mit (4—5 Thln.) Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 8). $2C_7H_8N_2 = C_{14}H_{13}N_3 + NH_3$. — Nadeln. Schmelzp.: 108—109°. Zersetzt sich nicht bei 240°.

Benzolsulfonbenzamidin $C_{13}H_{12}N_2SO_2 = C_6H_5.CN(SO_2.C_6H_5).(NH_2)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf das Chlorid $C_6H_5.CCl(N.SO_2.C_6H_5)$ (aus Benzoylbenzolsulfamid $C_6H_5.SO_2.NH.C_7H_5O$ und PCl_5) (GERHARDT, *A.* 108, 215; vrgl. BERNTHSEN, *A.* 184, 348). — Blättchen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (WALLACH, GOSSMANN, *B.* 11, 755). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Ammoniak (Unterschied von Benzoylbenzolsulfamid).

Phenylbenzenylamidin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylbenzamidin, beim Erhitzen von Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ mit salzsaurem Anilin oder bequemer durch Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Anilin auf 220—240°. Im letzteren Falle behandelt man das Produkt mit kaltem Wasser, wobei salzsaures Phenylbenzamidin in Lösung geht, das salzsaure Diphenylbenzamidin aber ungelöst zurückbleibt (BERNTHSEN, *A.* 184, 348). — Körnige Krusten oder Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112°. Wenig löslich in Wasser, ungemein leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Sublimiren zum Theil in Anilin und Benzonitril. Giebt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Benzylidenphenyldiamin (s. Benzaldehyd). Zerfällt beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 120—130° in Thiobenzamid und NH_3. Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin s-Diphenylbenzamidin. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 120—130° entstehen Thiobenzanilid und Phenylbenzenylamidinrhodanür (BERNTHSEN, *A.* 192, 31). $2C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5) + CS_2 = C_6H_5.CS.NH(C_6H_5) + C_{13}H_{12}N_2.HCNS$. Man kann annehmen, dafs hierbei zuerst direkte Addition erfolgt: $C_6H_5.C(NH)NH(C_6H_5) + CS_2$ $= C_6H_5.C\begin{cases} NH \\ -S-CS \\ NH(C_6H_5) \end{cases}$, und letztere Verbindung dann zerfällt in $C_6H_5.CS.NH(C_6H_5) + NHCS$.

von Phenylbenzenylamidin mit salzsaurem Anilin auf 250° (BERN
Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (WALLACH, *A.* 184, 83).
und Aether, schwer in Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mi
Anilin und Benzanilid. Wird beim Erhitzen im Schwefelwasserst
in Thiobenzanilid C_6H_5.CS.NH(C_6H_5) und Anilin gespalten. Bei
130—140° entstehen Thiobenzanilid und Phenylsenföl (BERNTHS
conc. Salzsäure erfolgt bei 150° Spaltung in Benzoësäure und
Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aet
$PtCl_4$ (BERNTHSEN). Kleine, gelbe Nadeln (aus heifsem Wassser) (DÖBNE
$C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln (DÖBNER).

Phenylbenzolsulfonbenzenylamidin $C_{19}H_{16}N_2SO_2 = C_6H_5$.
Bildung. Bei der Einwirkung von Anilin auf das Chlorid C_6H
Benzoylbenzolsulfamid und PCl_5) (WALLACH, GOSSMANN, *B.*
Schmelzp.: 138—139°. Zerfällt bei der Destillation in Benzonitril,

Diphenyl-p-Nitrobenzenylamidin $C_{19}H_{15}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2$
Bildung. Beim Erhitzen von (3 Mol.) p-Nitrobenzoësäure mi
(2 Mol.) PCl_3 auf 180—190° (WEITH, *B.* 12, 103).

Diphenyl-p-Amidobenzenylamidin (Carbotriphenylt
$C_6H_4(NH_2)$.C.(N.C_6H_5).NH(C_6H_5). *Bildung.* Aus Diphenyl-p-Nitrob
und Salzsäure (WEITH, *B.* 12, 104). Aus (3 Vol.) Anilin und (
bei 170—180° (HOFMANN, *J.* 1858, 351); leichter aus CBr_4 und A
A. 160, 173). Aus Anilin und Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2$
B. 14, 2174). — Vierseitige, verlängerte Tafeln. Schmelzp.: 198° (
104). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther. Zerfällt
Anilin, NH_3, CNH, Benzonitril und Diphenylamin. Wird beim Er
Salzsäure auf 155—160° in Anilin und p-Amidobenzoësäure gespa
hitzen mit Vitriolöl in CO_2 und p-Anilinsulfonsäure. — $C_{19}H_{17}N_3$.H
Schmilzt unter Bräunung bei 280—282°. In Salzsäure leichter lö
$(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

b. Unsymmetrisches (Isodiphenylbenzenylamidin)
Bildung. Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Diphe
(Freies Diphenylamin verbindet sich nicht mit Benzonitril). Man
heifsem Wasser aus, schüttelt die Lösung mit Aether und Chlo
dann mit Ammoniak (BERNTHSEN, *A.* 192, 4). — Gelbliche, dü
(aus Aether). Schmelzp.: 111,5—112°. (Die aus verdünntem Al
schmilzt bei 109—110,5°). Ungemein löslich in Benzol und Alko
Aether. Starke Base; reagirt stark alkalisch, zieht CO_2 aus der
Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 130—135° in Diphe

— Das salzsaure Salz erstarrt im Exsiccator zur glasigen Masse. — $(C_{20}H_{18}N_2.HCl)_2$. Hellgelber Niederschlag. — Das Nitrat ist flüssig.

trosoisodiphenylbenzenylamidin $C_{19}H_{15}N_3O = C_6H_5.C.(N.NO)N(C_6H_5)_2$ (?). *Bil-* Beim Versetzen von Isodiphenylbenzenylamidin mit Amyl- oder Aethylnitrit HSEN). — Gelbweifse Krystalle. Schmelzp.: 167—169°. Unlöslich in verdünnten löslich in Alkohol.

Tolylbenzenylamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.C(N.C_6H_4.CH_3).NH_2$. *Bildung.* Entseben Ditolylbenzenylamidin, beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem p-Toluidin)—240° (BERNTHSEN, *A.* 184, 355). — Trikline(?) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 5°. Sehr löslich in Alkohol. — Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser. — $N_2.HCl)_2PtCl_4$. — Das Oxalat bildet kleine, in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser eniger, in Aether kaum lösliche Nadeln.

nidotolylbenzenylamidin $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5.C(NH).NH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *Bildung.* eitägigem Erhitzen von zweifachsaurem m-Toluylendiamin mit Benzonitril auf)0° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1758). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 211,5 °. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Tafeln. — $(C_{14}H_{15}N_3$. tCl_4. — Das Chromat ist in Wasser sehr schwer löslich.

Toluolsulfonbenzenylamidin $C_{14}H_{14}N_2SO_2 = C_6H_5.C.(NH).NH(SO_2.C_6H_4.CH_3)$. *ng.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl.N(SO_2.C_6H_4.CH_3)$ (aus p-Toluolsulfamid und PCl_5) nmoniumcarbonatlösung (WOLKOW, *B.* 5, 141). — Längliche Blättchen (aus Alko- Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, Ammoniak und Alkalicarbonaten.

itro-p-Toluolsulfonbenzenylamidin $C_{14}H_{13}N_3SO_4 = C_6H_5.C.(NH).NH.SO_2$. $O_2).CH_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl.N(SO_2.C_7H_6.NO_2)$ und Ammo- rbonat (WOLKOW, *B.* 5, 142). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122 °. Fast unlöslich in Wasser.

nzolsulfon-p-Tolylbenzenylamidin $C_{20}H_{18}N_2SO_2 = C_6H_5.CN(SO_2.C_6H_5).NH(C_6H_4$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und dem Chlorid $C_6H_5.CCl.N(SO_2.C_6H_5)$ (WALLACH, ANN, *B.* 11, 755). — Monokline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1879, 438). Schmelzp.: 46°.

-p-Tolylbenzenylamidin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5.C(N.C_6H_4.CH_3).NH.C_6H_4.CH_3$. *Bil-* Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN, *A.* 184, . Tolylbenzenylamidin). — Nadeln oder kleine, dicke Prismen. Schmelzp.: 131°. Löst Alkohol u. s. w. weniger als Tolylbenzenylamidin. — Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich. — $(C_{21}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

ymolsulfonbenzenylamidin $C_{17}H_{20}N_2SO_2 = C_6H_5.C(NH).NH(SO_2.C_{10}H_{13})$. *Bil-* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl.N(SO_2.C_{10}H_{13})$ [erhalten durch Behandeln von Benzoylulfamid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH(C_7H_5O)$ mit PCl_5] und Ammoniumcarbonat (WOLKOW, *B.* . — Dünne Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 188°.

en $C_8H_{10}N_2$.

Phenylacetamidin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Bleibt eine iakalische Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid $C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$ an der Luft , so bildet sich unterschwefligsaures Phenylacetamidin. Dieselbe Base entsteht auch ehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid mit niak und gepulvertem Sublimat (BERNTHSEN, *A.* 184, 321). — Kleine Nädelchen lättchen. Schmelzp.: 116—117,5°(?). Zerfällt durch Wasser langsam in der Kälte, beim Erwärmen, in NH_3 und α-Toluylsäureamid. Wenig löslich in Aether, leicht ohol, Benzol, Wasser, verdünnter Kalilauge. Starke Base. Zieht CO_2 aus der Luft $C_8H_{10}N_2.HCl$. Bleibt beim Verdunsten im Exsiccator als ein dicker Syrup zurück. — $N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbe Tafeln. — Hyposulfit $(C_8H_{10}N_2)_2.H_2S_2O_3$. Monokline Prisler Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 197—198°. Sehr wenig löslich in Aether und Alkohol, wenig in heifsem Alkohol und kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser. — $_2.H_2SO_4$. Zerfliefslich. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — Acetat $C_8H_{10}N_2.C_2H_4O_2$. . Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 195,5°. — t $(C_8H_{10}N_2)_2.C_2H_2O_4$. Prismen oder Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und Aether, in Wasser.

henyl-Phenylacetamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(N.C_6H_5).NH_2$. *Bildung.* Beim en von Thio-α-Toluylsäureamid $C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$ mit salzsaurem Anilin; beim Ervon Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ mit salzsaurem Anilin auf 220—240°; beim Vereines in Alkohol gelösten Gemenges von Thio-α-Toluylsäure und Anilin mit Jod THSEN, *A.* 184, 342). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—134°, nach ublimiren bei 128—129°. Sehr wenig löslich in Wasser, aufserordentlich leicht in ol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit wässrigem Alkohol in Anilin und ylsäureamid. — Die Salze krystallisiren meist schwer. Das salzsaure Salz scheidet

sich ölig ab und erstarrt, nach längerem Stehen im Exsiccator, zu einem ... Acetat und Oxalat sind flüssig, während das Nitrat krystallisirt.

p-**Tolylphenylacetamidin** $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(N.C_6H_4.CH_3).NH_2$. Beim Erhitzen von Thio-α-Toluylsäureamid oder von Benzylcyanid mit salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN). — Große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 118–119°. ... leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das salzsaure Salz bildet kleine Krystalle; löst sich wenig in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Auch die anderen Salze krystallisiren. — $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbe Prismen.

2. **Aethenylphenylamidin** s. S. 919.

3. **Oxalallylin** s. S. 477.

3. Basen $C_9H_{12}N_2$. 1. **Verbindung** s. S. 886.

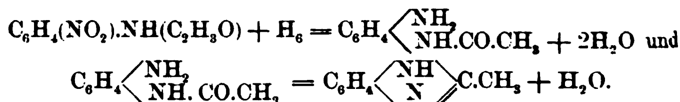
2. **Aethenyltolylamidin** s. S. 944.

4. Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$ s. S. 1941.

5. Base $C_{15}H_{24}N_2$ s. S. 2060.

CCLIII. Basen $C_nH_{2n-8}N_2$.

Zu dieser Reihe gehören Amidine von der Formel $C_nH_{2n-1}\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_nH_{2n}$. Amidine sind Anhydroverbindungen von Säurederivaten der o-Diamine C_nH_{2n-} Die Säurederivate der o-Diamine sind nämlich nicht existenzfähig: sie zerfallen ... mente der Bildung in Wasser und ein Anhydrid, das Amidin. Man erhält die Amidine schon durch bloßes Kochen von o-Diaminen mit organischen Säuren. ... stehen ferner bei der Reduktion von Säurederivaten der o-Nitrobasen mit Zinn und ...säure. o-Nitroacetanilid z. B. geht bei der Reduktion nicht in Amidoacetanilid (d. h. ...phenylendiamin) über, sondern liefert Aethenylphenylenamidin.



$$C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O) + H_6 = C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH.CO.CH_3} + 2H_2O \text{ und}$$

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH.CO.CH_3} = C_6H_4\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH_3 + H_2O.$$

Die Amidine sind fest, in Wasser meist nicht unerheblich löslich, sehr ... Alkohol. Sie haben einen hohen Schmelzpunkt und verflüchtigen sich in noc... Temperatur größtentheils unzersetzt. Es sind sehr beständige, einsäurige Bas... Salze sich in Wasser sehr leicht lösen. Die Nitrate sind die verhältniss... wenigsten löslichen Salze.

Im Folgenden sind die Amidine nach dem Kohlenstoffgehalt der Basen, ... sie deriviren, geordnet. Es sind also zunächst die Abkömmlinge des o-Pheny... beschrieben, denn jene des o-Toluylendiamins u. s. w. Es werden immer zunä... Amidine abgehandelt, welche sich von Derivaten der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ abl... dann solche von Derivaten der aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Amidine des o-Phenylendiamins.

1. **Methenylphenylenamidin** $C_7H_6N_2 = CH\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Be... von o-Phenylendiamin mit reiner Ameisensäure (WUNDT, *B.* 11, 826). — ... Krystalle (aus Alkohol) (SADEBECK, *J.* 1878, 167). Schmelzp.: 167°. Siedet ... Einsäurige Base. Leicht löslich in Säuren und daraus durch NH_3 fällbar. ... $HCl + H_2O$. — $C_7H_6N_2.HCl.AuCl_3$.

2. **Aethenylphenylenamidin** $C_8H_8N_2 = CH_3.CH\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* ... handeln von o-Nitracetanilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Essigsäure ... *A.* 209, 353) oder von Acet-p-Brom-o-Nitranilid mit Zinn und Salzsäure (HÜB... Kochen von o-Phenylendiamin mit Eisessig (LADENBURG, *B.* 8, 677). — Lan... Schmelzp.: 170° (H.); 175° (L.). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser; zerfließlich in Aether und Alkohol.

Salze: HÜBNER. — $C_8H_8N_2.HCl$. Nadeln; ungemein löslich in Wasser. - ... $HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln, in Wasser schwer löslich. — $C_8H_8N_2.NH$... In Wasser mäßig löslich. — $C_8H_8N_2.H_2SO_4$. Zerfließliche Nadeln. — $(C_8H_8N_2)_2$... deutliche Krystalle.

Aethenylbromphenylenamidin $C_8H_7BrN_2 = CH_3.C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_3Br$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitro-p-Bromacetanilid $C_6H_3Br(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Salzsäure (REMMERS, *B.* 7, 348). — Blättchen. Schmelzp.: 206°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — Das salzsaure Salz ist äufserst leicht löslich in Wasser, das Salpetersaure Salz bildet schwer lösliche Nadeln.

Aethenylamidophenylenamidine $C_8H_9N_3 = CH_3.C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.NH_2$.

1. Mit benachbarter Lagerung der Stickstoffatome (v-)$C_8H_9N_3$. *Bildung.* Beim Kochen von v-Triamidobenzol mit Eisessig entsteht Acetylamidoäthenylphenylenamidin. Bei der Reduktion von (v-)m-Dinitracetanilid mit Zinn und Salzsäure (?) (SALKOWSKY, *B.* 7, 692). — $C_8H_9N_3.2HCl + 1^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Beim Behandeln des Acetylderivates mit Salzsäure. — Trikline (?) Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{10}H_{11}N_3O + 2H_2O = C_2H_3.N_2H.C_6H_3(NH.C_2H_3O) + 2H_2O$. Prismatische Krystalle. Aeufserst wenig löslich in kaltem Wasser, ungemein leicht in heifsem Wasser (S.).

2. Mit unsymmetrischer Lagerung der Stickstoffatome. *Bildung.* Acetyl-p-Phenylendiamin wird nitrirt und das Produkt mit Zinn und Salzsäure behandelt (HOBRECKER, *B.* 5, 923). — Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich; das Nitrat bildet schwerer lösliche Nadeln.

3. **Propenylphenylenamidin** $C_9H_{10}N_2 = C_2H_5.C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit Propionsäure (WUNDT, *B.* 11, 829). — Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 168,5—169°. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether. — $C_9H_{10}N_2.HCl$ (bei 100°). — $(C_9H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$.

4. **Anhydrooxanilid** $C_{14}H_{10}N_4 = C_6H_4\langle^{N}_{NH}\rangle C.C\langle^{N}_{NH}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Nitrooxanilid mit Eisessig und Zinn (HÜBNER, *A.* 209, 370). — Gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton; unlöslich in Wasser, CS_2 und Ligroïn. — $C_{14}H_{10}N_4.2HCl + 2H_2O$. Dünne, gelbe Blättchen (aus verdünnter Salzsäure); farblose Nadeln (aus starker Salzsäure). Giebt an Wasser alle Säure ab. — $C_{14}H_{10}N_4.H_2SO_4 + 2H_2O$. Platte Nadeln; in Wasser nicht sehr schwer löslich.

5. **Benzenylphenylenamidin** $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_5.C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyl-o-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 302). — Glänzende, rhombische (?) Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 280°. Wenig löslich in Benzol, Chloroform und Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Benzoylchlorid ist selbst bei 260° ohne Einwirkung. Verbindet sich mit Aethyljodid erst zu einem Aethyl- und dann zu einem Diäthylderivat. — $C_{13}H_{10}N_2.HCl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $(C_{13}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus gelben Nädelchen bestehend. — $C_{13}H_{10}N_2.HJ + H_2O$. Lange, hellgelbe Nadeln. — $C_{13}H_{10}N_2.HJ.J_2$. Entsteht beim Erhitzen der Base mit (6 At.) Jod und Alkohol (HÜBNER, *A.* 210, 347). — Jodähnliche, grünlich schimmernde Blättchen. Verliert bei 230—235°, ehe es schmilzt, Jod. Auch bei anhaltendem Kochen entweichen (2 At.) Jod. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Wasser, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. — $C_{13}H_{10}N_2.HNO_3$. Lange Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{10}N_2)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — Das in langen Nadeln krystallisirende Oxalat ist sehr schwer löslich in Wasser.

Benzenyldimethylphenylenamidin $C_{15}H_{16}N_2O = C_6H_5.C\langle^{N(CH_3)_2(OH)}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Das Superjodid dieser Base $C_{15}H_{15}N_2J.J_2$ entsteht beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Methyljodid auf 180° (HÜBNER, *A.* 210, 355). — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kalilauge abgeschieden, schmilzt bei 152°. Unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, etwas löslich in Kalilauge. Schmeckt bitter. — $C_{15}H_{15}N_2Cl + H_2O$. Grofse, in Wasser leicht lösliche Tafeln, die an der Luft verwittern. — $(C_{15}H_{15}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. — $C_{15}H_{15}N_2J$. Wird durch Kochen des Superjodids mit Alkohol und Bleioxydhydrat erhalten. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 280°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in kochendem Alkohol. — $C_{15}H_{15}N_2J_3$. Lange, rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, sehr leicht in kochendem Eisessig. — $C_{15}H_{15}N_2.NO_3$. Krystalle. — $C_{15}H_{15}N_2.HSO_4 + H_2O$. Derbe Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Benzenyläthylphenylenamidin $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5.C\langle^{N(C_2H_5)}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.*

— Hellgelbe Nadeln. Löst sich in Wasser unter Abgabe von HJ. — braunrothe Tafeln (aus Alkohol + $CHCl_3$); hellbraune Nadeln (aus Alk bis 155°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Eisessi Nitrat ist ölig. — $C_{17}H_{19}N_2.HSO_4 + H_2O$. Tafeln.

Benzenylisoamylphenylenamidin $C_{18}H_{20}N_2 = C_6H_5.C\langle^{N(C}_{N}$

Beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Isoamyljodid auf wasserstoffsaure Salz des Benzenylisoamylphenylendiamins und das amylderivates. Heißes Wasser nimmt nur den ersteren Körper a 349). — Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). — $C_{18}H_{20}N_2.H$ schwer lösliche Nadeln. — $C_{18}H_{20}N_2.HJ$. Lange, hellgelbe, in Wasser z Schmeckt sehr bitter. — $C_{18}H_{20}N_2.HNO_3$. — $C_{18}H_{20}N_2.H_2SO_4 + 2H$ schwer lösliche Nadeln.

Benzenyldiisoamylphenylenamidin $C_{23}H_{32}N_2O = C_6H_5.C\langle$

Bildung. Das Superjodid entsteht aus Benzenylphenylenamidin 160—165° (HÜBNER, *A.* 210, 363). — Die freie Base, aus dem Nit schieden, krystallisirt aus Alkohol in derben, glasglänzenden Kry raschem Erhitzen bei 80—81°. Die erstarrte Substanz schmilzt bei bei 91—92° und wird sie jetzt abgekühlt und zum Erstarren gebr wieder bei 80—81°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; sehr lei Aether, $CHCl_3$, Ligroïn. — $C_{23}H_{31}N_2Cl.HCl + H_2O$ und $+ 3H_2O$. Krys $PtCl_4$. Blassorangegelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{31}N$ — $C_{23}H_{31}N_2J_3$. Krystalle. Schmelzp.: 111—112°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, leicht in heißem und in kochendem Eisessig, sowie in heißem schwer in Aether. — $C_{23}H_{31}N_2(NO_3).HNO_3$. Dünne, breite Nadeln. S petersäure viel schwerer löslich als in Wasser.

Benzenylbromphenylenamidin $C_{13}H_9BrN_2 = C_6H_5.C.N_2H.C$ der Reduktion von Benz-p-Brom-o-Nitranilid $C_6H_3(NO_2)Br.NH(C_7$ 564; 10, 1710). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 200°. Unlöslich i Alkohol. Sehr beständig. — $C_{13}H_9BrN_2.HCl$. Feine Nadeln. In W löslich. — $C_{13}H_9BrN_2.HNO_3$. In Wasser schwer lösliche Flocken. — C kleine Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Benzenylnitrophenylenamidin $C_{13}H_9N_3O_2 = C_6H_5.C.N_2H(C$ Aus Benzenylphenylenamidin und sehr concentrirter rauchender Sa *A.* 208, 308). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, leicht in heißem Eisessig

lt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoësäure, NH_3 und o-(?)-Phenylen-n. — $C_{20}H_{15}N_3O.HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Benzenylphenylenamidinsulfonsäure $C_{13}H_9N_2.SO_3H$ (HÜBNER). Sehr zersetzlich. Na- und Ba-Salz krystallisiren gut.

Tolenylphenylenamidin $C_{14}H_{12}N_2 = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Aus nylendiamin und p-Toluylsäurechlorid oder besser durch Reduktion von p-Toluyl-anilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_8H_7O)$ (HÜBNER, *A.* 210, 328). Durch Erhitzen von Dito--Phenylendiamin $C_6H_4.(NH.C_8H_7O)_2$ mit conc. Salzsäure auf 170° (BRÜCKNER, *A.* 15). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 268°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Geht bei der Oxydation in die Säure $C_{14}H_{10}N_2O_2 = CO_2H.C_6H_4.C.$ C_6H_4) (s. unten) über.

alze: BRÜCKNER. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Feine Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, er in verd. Salzsäure. — $(C_{14}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. $_4H_{12}N_2.HNO_3$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Feine n, sehr schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure.

Oxybenzenylphenylenamidin $C_{13}H_{10}N_2O = OH.C_6H_4.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Reduktion von Salicyl-o-Nitranilid $OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Zinn und ure (MENSCHING, *A.* 210, 345). — Nadeln. Schmelzp.: 222,5°. Destillirbar. Kaum in kaltem Wasser, schwer in Benzol, leicht in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{20}N_2O$. - H_2O. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in conc. Salzsäure. — $_0N_2O)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Kleine Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Phenylenamidin-p-Toluylsäure (Anhydrobenzamidotoluylsäure) $_0N_2O_2 + 1^1/_2H_2O = C_6H_4\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.C_6H_4.CO_2H + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Oxy-von Tolenylphenylenamidin $C_{14}H_{12}N_2$ mit Chromsäuregemisch (BRÜCKNER, *A.* 18; HÜBNER, *A.* 210, 337). — Feine Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ (aus heißem Wasser). allisirt aus Alkohol in langen Nädelchen mit $2H_2O$. Fast unlöslich in kaltem r, ziemlich leicht löslich in heißem, leichter in Alkohol. Schmilzt oberhalb 300°. t Carbonate nur beim Kochen. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. $C_{14}H_9N_2O_2 + 7H_2O$. Seideglänzende, lange Nadeln. Aeußerst löslich in Wasser. — $+ 5H_2O$. Feine, in Wasser leicht lösliche Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln, h schwer löslich in Wasser. Verliert über Schwefelsäure $5H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Weißer, in r unlöslicher, gallertartiger Niederschlag.

Aethylester $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_{14}H_9N_2O_2.C_2H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 243°.

Keton (Anhydrotolylketamin) $C_{27}H_{18}N_4O = (C_6H_4.N_2H.C.C_6H_4)_2.CO$. *Bildung.* ler Destillation des Silbersalzes. $2C_{14}H_9N_2O_2Ag = C_{27}H_{18}N_4O + CO_2 + Ag_2 + O$ KNER; HÜBNER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 277°. Unlöslich in Wasser Alkalien, leicht löslich in verdünnten Säuren, sehr leicht in Alkohol. — Zweisäurige — $C_{27}H_{18}N_4O.2HCl + 2H_2O$. Lange, haarförmige Nadeln. Aeußerst löslich in Wasser, nlöslich in conc. Salzsäure. — $C_{27}H_{18}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag, unlös-Wasser.

nidine des o-Toluylendiamins.

Methenyltoluylendiamin $C_8H_8N_2 = CH\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen o-Toluylendiamin mit Ameisensäure (LADENBURG, *B.* 10, 1123). — Schmelzp.: 01°. Ziemlich löslich in Alkohol. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus heißem r).

Aethenyltoluylenamidin $C_9H_{10}N_2 = CH_3.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der ktion von m-Nitro-p-Acettoluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Salzsäure RECKER, *B.* 5, 920). Beim Kochen von o-Toluylendiamin mit Eisessig (LADENBURG, 677). Beim Erhitzen des Produktes aus o-Toluylendiamin und Acetessigäther (s. 52). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 198—199° (LADENBURG, *B.* 54). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter dendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $(C_9H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (H.) — $C_9H_{10}N_2$. (L.).

Aethenylnitrotoluylenamidin $C_9H_9N_3O_2 = CH_3.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(NO_2).CH_3$. *Bil-* . Beim Behandeln von Aethenyltoluylenamidin mit rauchender Salpetersäure ent-

steht das Nitrat $C_9H_9(NO_2)N_2.HNO_3$, welches in kochendem Wasser ... ist und sich bei 183—185° zersetzt, ohne zu schmelzen.

Aethenyläthyltoluylenamidin $C_{11}H_{14}N_2 + 3H_2O = CH_3.C.\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C_2H_5}{N}$ ... $+ 3H_2O = CH_3.C\genfrac{}{}{0pt}{}{NH(C_2H_5).OH}{C}C_6H_3.CH_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Aethenyltoluylenamidin mit 4 Thln. Aethyljodid auf ... (A. 210, 351). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, das in Lösung ... jodwasserstoffsaure Salz in das Nitrat umgewandelt und dieses mit ... Oel, das in der Kälte erstarrt, aber unter 30° wieder flüssig wird. Krystallisirt aus kaltem Wasser in Nadeln, die über Schwefelsäure Wasser verlieren und ... und hierauf wieder fest werden. Die über H_2SO_4 entwässerte Base ... tallisirt aus absolutem Alkohol in Tafeln. Schmelzp.: 93° (cor.). ... Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht ... — $C_{11}H_{14}N_2.HJ + H_2O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 141,5—143,5. Verliert ... wohl aber bei 100—120° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 17... kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem. Wird von Kalilauge schwer zersetzt. — ... $+ H_2O$. Wird aus dem jodwasserstoffsauren Salze mit $AgNO_3$ bereitet. Lange Nadeln ... schwer löslich in Wasser.

Athenyldiäthyltoluylenamidin $C_{13}H_{20}N_2O = CH_3.C\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)_2.OH}{N}$ ... *Bildung.* Das Superjodid dieser Base entsteht beim Erhitzen von Aethenyltoluylenamidin mit Aethyljodid auf 200—230° (HÜBNER, A. 210, 376). — ... freit das Superjodid vom gleichzeitig entstandenen Aethenylmonoäthyltoluylenamidin ... Auskochen mit Wasser. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kali abgeschieden, ... als ein Oel nieder, aus dem sich in der Kälte sehr langsam Krystalle ... $(C_{13}H_{19}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 2...°. — ... durch Kochen des Superjodids mit Alkohol und $Pb(OH)_2$ erhalten. Nadeln ... löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{13}H_{19}N_2J_3$. Lange, ... Alkohol). Schmelzp.: 111°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich ... leichter in kochendem Alkohol, Benzol, Aether und kochendem Eisessig.

3. **Pentenyltoluylenamidin** $C_{12}H_{16}N_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.C\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitro-p-Valeryltoluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH$... Zinn und Salzsäure (HÜBNER, A. 209, 365). — Prismen (aus Ligroïn). 145—146°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich ...

4. o-Toluylendiamin und Acetessigester verbinden sich schon in der Kälte ...
Amidinester $C_{13}H_{18}N_2O_2 = C_7H_6(NH_2)_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 - H_2O =$ $C_7H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$ (LADENBURG, RÜGHEIMER, B. ... Ester $C_{13}H_{18}N_2O_2$ krystallisirt aus Ligroïn in federartig vereinigten Nadeln ... 82°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w., sehr leicht ... Die Lösungen färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth ... Erhitzen auf 107—116° in Essigäther und Aethenyltoluylendiamidin. ... $C_2H_5O_2.C_2H_5 + CH_3.C.H_2.N_2H.C.CH_3$.

5. **Anhydrooxtoluid** $C_{16}H_{14}N_4 = CH_3.C_6H_3\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}C.C\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}C_6H_3.CH_3$. Beim Erhitzen von Dinitrooxtoluid $[C_7H_6(NO_2).NH]_2.C_2O_2$ mit Zinn und ... (HÜBNER, A. 209, 373). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 163°.

6. **Benzenyltoluylenamidin** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoyl-m-Nitro-p-Toluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_7H_5O$ ... Salzsäure (HÜBNER, A. 208, 316). Bei 36stündigem Erhitzen, zuletzt ... Toluylendiamin mit Acetophenon. $C_7H_6(NH_2)_2 + CH_3.CO.C_6H_5 = CH_4 + H_2O$ ... (LADENBURG, RÜGHEIMER, B. 12, 951). — Derbe Krystalle (aus $CHCl_3$). ... 240° (L., R.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Aether ... Eisessig. Destillirt unzersetzt. Mit Benzoylchlorid entsteht bei 2... Benzoësäure ... salzsaure Salz. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, ... leicht in kochendem Wasser und Alkohol. — $(C_{14}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln, ... kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol und in kochendem Wasser H_2...

o-**Chlorbenzenyltoluylenamidin** $C_{14}H_{11}ClN_2 = C_6H_4Cl.C\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}C_6H_3$... *Bildung.* Durch Destillation von o-Chlorbenzoyl-o-Toluylendiamin $C_6H_4Cl.CO.NH$... NH_2 (SCHREIB, B. 13, 465). — $C_{14}H_{11}ClN_2.HCl$.

midobenzenyltoluylenamidin $C_{14}H_{13}N_3 + H_2O = NH_2.C_6H_4.C{<}^{NH}_{N}{>}C_6H_3.CH_3$
. *Bildung.* Bei der Reduction von Nitrobenzoyl-m-Nitro-p-Toluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.$ $H_4(NO_2)$ (HÜBNER, *A.* 210, 336). — Farblose Blätter. Schmelzp.: 228°. Ziemlich schwer in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{14}H_{13}N_3.HNO_3$. In Wasser sehr lösliche Nadeln. $H_{13}N_3)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische Prismen, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

nzenyldimethyltoluylenamidin $C_{16}H_{18}N_2O = C_6H_5.C{<}^{N(CH_3)_2(OH)}_{N}{>}C_6H_3.CH_3$.
ng. Das Superjodid dieser Base entsteht beim Erhitzen von Benzenyltoluylenamidin thyljodid auf 240° (HÜBNER, *A.* 210, 368). — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kali scheidet sich aus Alkohol in derben Krystallen ab. Schmelzp.: 144°. Unin Wasser und Kalilauge, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{16}H_{17}N_2Cl$ + In Wasser sehr leicht lösliche Tafeln. — $(C_{16}H_{17}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystalli- Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{16}H_{17}N_2.J$. Wird durch Er- einer alkoholischen Lösung des Superjodids mit $Pb(OH)_2$ erhalten. Krystalle, sehr lös- Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{17}N_2.J_3$. Lange, braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 106°. h in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, icht in Aether; zerfliefst in $CHCl_3$. — Das Nitrat ist ölig. — $C_{16}H_{17}N_2.HSO_4$. Krystalle.

itrobenzenyldimethyltoluylenamidin $C_{16}H_{17}N_3O_3 = C_{16}H_{17}(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Benzenyldimethyl- namidin oder beim Eintragen dieser Base in abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew.) (HÜBNER, *A.* 210, 371). — *Darstellung.* Die saure Lösung wird mit kaltem Wasser nt, mit Soda versetzt, nöthigenfalls filtrirt und das Filtrat durch Kali gefällt. Den Nieder- krystallisirt man aus Alkohol um. — Kleine, gelbe Täfelchen. Schmelzp.: 165°. Fast ich in Wasser, löslich in Kalilauge, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether enzol. — $(C_{16}H_{17}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser.

midobenzenyldimethyltoluylenamidin $C_{16}H_{19}N_3O = C_{16}H_{17}(NH_2)N_2O$. *Bil-* Beim Behandeln von Nitrobenzenyldimethyltoluylenamidin mit Zinn und Salz- (HÜBNER). — $(C_{16}H_{18}N_3Cl)_2.PtCl_4$. Rothgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

enzenyldiäthyltoluylenamidin $C_{18}H_{22}N_2O = C_6H_5.C{<}^{N(C_2H_5)_2(OH)}_{N}{>}C_6H_3.CH_3$.
ng. Das Superjodid dieser Base entsteht beim Erhitzen von Benzenyltoluylen- mit Aethyljodid auf 300° (HÜBNER, *A.* 210, 372). Das gebildete Superjodid wird Auskochen mit Wasser von gleichzeitig entstandenen Salzen befreit. — Die freie us dem Jodid durch Kali gefällt, scheidet sich aus Alkohol in Krystallen aus. zp.: 152—153°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich em Alkohol, leichter in heifsem und in Benzol. — $C_{18}H_{22}N_2Cl_2$. Sehr zerfliefslich. us dem Sulfat durch $BaCl_2$ gefällt. — $(C_{18}H_{21}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, goldgelbe Tafeln (aus . Schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{21}N_2J$. Nadeln, sehr leicht löslich in kochendem und in kochendem Alkohol. — $C_{18}H_{21}N_2J_3$. Granatrothe Nadeln oder Tafeln (aus). Schmelzp.: 128—129°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig und kochendem , schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Aether. — $C_{18}H_{21}N_2.HSO_4 + H_2O$. In Wasser ösliche Krystalle.

nzenylamidotoluylenamidine $C_{14}H_{13}N_3 = C_6H_5.C{<}^{NH}_{N}{>}C_6H_2(NH_2).CH_3$. 1. Base $N_3 + H_2O(CH_3 : NH_2 : N : NH = 1:3:5:4)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von ldinitro-p-Toluid $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Salzsäure (KELBE, *B.* 8, — Krystallisirt schlecht in grauen, undurchsichtigen Nadeln. Schmelzp.: 182—183°. ich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{13}N_3.HCl$. Blättchen. — $C_{14}H_{13}N_3.$ $+ H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

Base $(CH_3 : N : NH : NH_2 = 1:3:4:6)$ (?). Das **Benzoylderivat** $C_{21}H_{17}N_3O +$ $= C_6H_5.C.N_2H.C_6H_2(CH_3)(NH.C_7H_5O) + H_2O$ entsteht beim Behandeln von Diben- ro-m-Toluylendiamin mit Zinn und Salzsäure (RUHEMANN, *B.* 14, 2656). Dasselbe lisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 195° erweichen und bei 218° völlig schmelzen. $H_{17}N_3O.HCl$.

enzenyl-p-Tolyltoluylenamidin $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_5.C{<}^{N(C_6H_4.CH_3)}_{N}{>}C_6H_2(NH_2)$.
Bildung. Durch Behandeln von Benzoylnitro-p-Ditolylamin $CH_3.C_6H_4.N(C_7H_5O).$ $NO_2).CH_3$ mit Zinn und Essigsäure (LELLMANN, *B.* 15, 832). — Nadeln oder Pris- us Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. — $C_{21}H_{18}N_2.HCl + H_2O$. Derbe Krystalle.

olenyltoluylenamidin $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_4.C{<}^{NH}_{N}{>}C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim deln einer alkoholischen Lösung von p-Toluylsäure-m-Nitro-p-Toluid $C_8H_7O.NH.C_6H_3$ CH_3 mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (HÜBNER, *A.* 210, 331). — **Lange Nadeln**

wässrigem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Benzenylxylenamidin** $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$. 1.

$CH_3 : NH : N = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylnit
184,5°) $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Eisessig (HÜBNER
Nadeln. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. (
mit rauchender Salpetersäure ein in gelben Nadeln krystallisirendes, be
zendes Derivat. Wird von Isoamyljodid erst bei 200° angegriffen. — C_1
leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{14}N_2.HNO_3$. Nadeln, leicht lö
Alkohol. — $(C_{15}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in
$C_{15}H_{14}N_2.C_2H_2O_4$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. β-Derivat $C_{15}H_{14}N_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoylnit
178°) (HÜBNER). — Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Leicht löslich
von Ammoniak bei 200° nicht verändert. — $C_{15}H_{14}N_2.HCl + 3H_2O$. Na
leicht löslich.

3. **Tolenylxylenamidin** $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$.

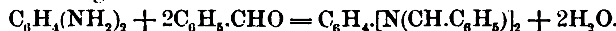
Behandeln von p-Toluylnitroxylid $C_8H_7O.NH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$ mit Zinn un
NER, *A.* 205, 125; HÜBNER, *A.* 210, 333). — Lange Krystalle (aus w
Schmelzp.: 217°. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird
nicht angegriffen. — Die Salze krystallisiren meist undeutlich und sind
löslich. — $C_{16}H_{16}N_2.HCl$. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. — $C_{16}H$
leicht löslich in Alkohol. — $(C_{16}H_{16}N_2)_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln. Leicht lösli
leicht in Wasser.

4. Amidin des o-Diamidodiphenyls.

Benzenyldiphenylenamidin (Anhydrobenzdiamidodiphe
$C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylnitr
$C_6H_5.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, *A.* 209, 3
Alkohol). Schmelzp.: 197—198°. Spurenweise löslich in siedendem W
kochendem Alkohol und noch leichter in kochendem Eisessig. Die Sa
schwer in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{19}H_{14}N_2.HCl$. Zarte Nadeln.
$PtCl_4$. Niederschlag aus mikroskopischen, gelblichen Nadeln bestehend. —
Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich.

5. Base $C_{16}H_{24}N_2O_2$ s. S. 1985.

—ndigkeit und sind kräftige einsäurige **Basen**. Sie werden als **Aldehydine** bezeichnet, ıd erfolgt ihre Bildung durch Erhitzen des o-Diamins mit 2 Mol. Aldehyd.

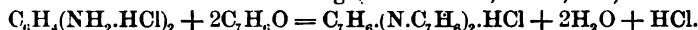


$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2C_6H_5.CHO = C_6H_4.[N(CH.C_6H_5)]_2 + 2H_2O.$$

ı ihrer Darstellung versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Diamins mit der eoretischen Menge Aldehyd und lässt 10—12 Stunden stehen, wobei dann das salzsaure alz des Aldehydins auskrystallisirt. Aus dem salzsauren Salz fällt man durch Kali das ldehydin (LADENBURG, *B.* 11, 1649).

Die Aldehydine sind fest, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sie verinden sich bei 100° leicht mit Alkyljodiden.

Die Bildung der Aldehydine giebt eine empfindliche Reaktion ab, zur Unterscheidung er o-Diamine von den m- und p-Diaminen. Erwärmt man ein salzsaures Diamin mit inigen Tropfen Bittermandelöl auf 100—120°, so erfolgt nur bei Gegenwart von o-Diainen eine deutliche Salzsäureentwickelung (LADENBURG, *B.* 11, 600).



$$C_6H_4(NH_2.HCl)_2 + 2C_7H_6O = C_7H_6.(N.C_7H_6)_2.HCl + 2H_2O + HCl.$$

Aldehydine des o-Phenylendiamins. 1. **Phenylfurfuraldehydin** $C_{16}H_{12}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Schütteln einer Lösung von 1 Thl. salzsaurem o-Phenylendiamin in 5 Thln. Wasser mit (2 Mol.) Furfurol scheidet sich das salzsaure Salz des Aldehydins aus. $C_6H_4(NH_2)_2.2HCl + 2C_5H_4O_2 = C_6H_4.N_2(C_5H_4O)_2.HCl + HCl + 2H_2O$ (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 11, 1655). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. — $(C_{16}H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. — $C_{16}H_{12}N_2O_2.HNO_3$. Schwer lösliche Nadeln (charakteristisches Salz). — $C_{16}H_{12}N_2O_2.H_2SO_4$.

Das **Jodmethylat** $C_{16}H_{12}N_2O_2.CH_3J$ entsteht leicht aus der freien Base und Jodmethyl bei 100° (L., E.). — Längliche Prismen. Schmelzp.: 192—193°.

Jodäthylat $C_{16}H_{12}N_2O_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus $C_{16}H_{12}N_2O_2 + C_2H_5J$ (L., E.). — $(C_{16}H_{12}N_2O_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.

2. **Phenylbenzaldehydin** $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_4.N_2(CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Man schüttelt eine Lösung von 1 Thl. salzsaurem o-Phenylendiamin in 10 Thln. Wasser mit (2 Mol.) Benzaldehyd (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 11, 1653). — Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaustischen Alkalien, leicht in Alkohol und Benzol. Schmelzp.: 133—134°. — $C_{20}H_{16}N_2.HCl$. Prismen, in Wasser nicht leicht löslich. — $(C_{20}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. — $C_{20}H_{16}N_2.HNO_3$. Prismen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — $C_{20}H_{16}N_2.H_2SO_4$.

Jodmethylat $C_{20}H_{16}N_2.CH_3J$. Prismen (L., E.).

Jodäthylat $C_{20}H_{16}N_2.C_2H_5J$. Prismen. Schmelzp.: 211—213° (L., E.). In Alkohol und heißem Wasser leicht löslich.

3. **Phenylanisaldehydin** $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4.N_2.(CH.C_6H_4.OCH_3)_2$. *Bildung.* Durch Versetzen von Anisaldehyd mit einer verdünnten, wässrigen Lösung (1 Thl. Salz auf 12 Thle. Wasser) von salzsaurem o-Phenylendiamin und etwas Alkohol (RÜGHEIMER, LADENBURG, *B.* 11, 1660). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128,5—129°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Das **salzsaure** Salz krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser sehr schwer löslich.

2. Aldehydine des o-Toluylendiamins. 1. **Tolufurfuraldehydin** $C_{17}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.(N.C_5H_4O)_2$. *Darstellung.* Man versetzt 1 Thl. salzsaures o-Toluylendiamin, gelöst in 4 Thln. Wasser, mit 1 Thl. Furfurol und lässt 10—20 Stunden lang stehen (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 11, 1658). — Krystallisirt. Schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 128,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroïn (LADENBURG, *B.* 11, 596). — $(C_{17}H_{14}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in mit conc. Salzsäure versetztem Alkohol. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.HNO_3$. Schwer löslich in Wasser.

Methylderivat $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3Cl$. In Wasser leicht lösliche Blättchen. Sehr giftig (LADENBURG, RÜGHEIMER). — $(C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3J$. Blätter, schmilzt bei 195,5° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schmeckt äußerst bitter. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3J_3$. Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—128°. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3J_5$. Dunkel stahlblaue, schiefe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°.

2. **Tolubenzaldehydin** $C_{21}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_3.N(CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem o-Toluylendiamin und Bittermandelöl (LADENBURG, *B.* 11, 591). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 195,5°. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt sublimiren. Leicht löslich in warmem Alkohol (L., *B.* 10, 1126). Sehr beständig. Wird von $KMnO_4$ zu Dibenzylidenamidobenzoësäure oxydirt. — $C_{21}H_{18}N_2.HCl + H_2O$. Lange Nadeln. — $(C_{21}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Warzen (L., *B.* 10, 1127).

Jodmethylat $C_{21}H_{18}N_2.CH_3J$. Krystallisirt aus Wasser in dünnen Nadeln, die

bei 209° unter Zersetzung schmelzen (LADENBURG) Prismen.

Jodäthylat $C_{21}H_{18}N_2.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Lange I Tafeln. Schmelzp.: 180—181°. Ziemlich löslich in he Aus dem Jodür lässt sich durch Silberoxyd das freie Es ist ein stark alkalisch reagirendes Oel. — ($C_{21}H_{18}$I Braune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—125°

Dibenzylidenamidobenzoësäure $C_{21}H_{16}N_2O_2$=(Man oxydirt 1 Thl. Tolubenzaldehydin, gelöst in Eise $1\frac{1}{2}$ Thln. $KMnO_4$, gelöst in 60—70 Thln. Wass Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 253,5—254,5°. verdünnter Essigsäure, ziemlich leicht in verdünnter Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200°. — Ca($C_{21}H_{15}N_2$(Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alko 1657). — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

3. o-Toluylendiamin und Salicylaldehyd (I **bindung** $C_{28}H_{22}N_2O_3$ (?). *Bildung.* Bei längerem Toluylendiamin mit (2 Mol.) Salicylaldehyd. — Ge Sehr leicht zersetzbar. Entwickelt beim Kochen liefert ein Condensationsprodukt.

b. **Azurin** $C_{35}H_{32}N_4O_3$. *Darstellung.* Man erhi diamin mit 1,5—2 Thln. Salicylaldehyd auf 135°, zieht säure aus und fällt die Lösung mit conc. Salzsäure. Da chlorid und krystallisirt das Doppelsalz wiederholt aus $2C_7H_{10}N_2 = C_{35}H_{32}N_4O_3 + 3H_2O$. — Kleine, glänzende 250,5°. Leicht löslich in Isoamylalkohol und Aceton in $CHCl_3$, CS_2, fast gar nicht in Ligroïn. Sehr leic durch CO_2 fällbar. Die Lösungen, namentlich die al cenz. — Verbindet sich mit Säuren. Das Pikrat bil doppelsalz krystallisirt in gelben Nadeln.

4. **Toluanisaldehydin** $C_{23}H_{22}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.N$ aldehyd und salzsaurem o-Toluylendiamin (RÜGH — Nadeln. Schmelzp.: 152—156°. Leicht löslich Ligroïn.

CCLV. Basen C_nH_2

1. **Amidochinolin** $C_9H_8N_2$ s. S. 2011.

2. **Naphtylendiamin** $C_{10}H_{10}N_2$ s. S. 1217.
Base $C_{10}H_9ClN_2$ s. S. 903.

3. **Paranilin** $C_{12}H_{14}N_2$. *Vorkommen.* In den hö Darstellung des Anilins (HOFMANN, *J.* 1862, 343). — den Antheile des Rohanilins werden mit verd. Schwefels ausfällt, während Paranilinsulfat gelöst bleibt. — Lange, s Alkohol). Schmelzp.: 192°. Siedet unzersetzt bei hc Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zweisäurige hellgelb und zeigen in Lösung stark grüne Fluorescei hexagonale Tafeln. Zerfällt mit Wasser sofort in HCl un Salz $C_{12}H_{14}N_2.HCl + H_2O$, das in Nadeln krystallisirt. — lösliche Prismen. — $C_{12}H_{14}N_2.HNO_3$. Gelbe Nadeln. — lösliche Nadeln. — $(C_{12}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$.

Aethylparanilin. Bei der Einwirkung von A anilin $C_{12}H_{13}N_2(C_2H_5)$ und Diäthylparanilin C fluoresciren.

Benzoylderivat $C_{19}H_{18}N_2O = C_{12}H_{13}N(C_7H_5O)$.

4. **Tetramethyldiphenyldiamin** $C_{16}H_{22}N_2$ s. S. 886.

5. **Base** $C_{17}H_{24}N_2$ s. S. 1676.

CCLVI. Basen $C_nH_{2n-12}N_2$.

Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$ s. S. 2058.
Naphtenylamidin $C_{11}H_{10}N_2$ s. S. 1420.
Basen $C_{12}H_{12}N_2$. 1. **Aethenylnaphtylamidin** s. S. 1216.
2. **Diamidodiphenyl** s. S. 1232.
3. **Amidodiphenylamin** s. S. 2034.
4. **Benzidin** s. S. 1232, 1234.
Oxyhydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2O$ s. S. 1038.

Basen $C_{13}H_{14}N_2$. 1. **Diamidodiphenylmethan** s. S. 1240.
2. **Methylendiphenyldiamin** s. S. 892.
3. **Aethylendiphenyldiamin** s. S. 892.

Basen $C_{14}H_{16}N_2$. 1. **Aethylidendiphenyldiamin** s. S. 924.
2. **Diamidodibenzyl** s. S. 1244.
3. **Diamidobenzyltolyl** s. S. 1246.
4. **Diamidoditolyl** s. S. 1245.
5. **Base** s. S. 1640.

Dianilinhydrin $C_{15}H_{18}N_2O$ s. S. 894.

Basen $C_{16}H_{20}N_2$. 1. **Base** $C_{12}H_8N_2(CH_3)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln des aus Chloranil ıd Dimethylanilin entstehenden violetten Farbstoffes mit Zinn und Salzsäure, in alko›lischer Lösung (WICHELHAUS, *B.* 14, 1952). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). :hmelzp.: 173°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem lkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Salze sind meist amorph, nur das salz›ure Salz bildet zerfliefsliche Krystalle. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. Feine Nadeln.

Jodmethylat $C_{16}H_{20}N_2.(CH_3.J)_2$. Krystalle (W.). Leicht löslich in Wasser, schwerer Kali. Wird von Kali nicht verändert. Giebt mit Ag_2O die freie, stark alkalische Base. · $C_{16}H_{20}N_2.(CH_3.OH)_2.2HCl.PtCl_4$.

2. **Aethylenditolyldiamin** s. S. 946.

Basen $C_{18}H_{24}N_2$. 1. **Aethylendiäthyldiphenyldiamin** s. S. 893.
2. **Tetramethyldiamidodiphenyläthan** s. S. 1242.

Basen $C_{19}H_{26}N_2$. 1. **Base** $[(CH_3)_2.C_6H_3]_2.N_2(CH_2)(CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben hlreichen anderen Basen, bei 8—10 stündigem Erhitzen von 10 Thln. salzsaurem Anilin mit Thln. Holzgeist auf 280—300° und bleibt nach dem Abdestilliren der freien, flüchtigen Basen it Wasserdämpfen, im Rückstande zurück (MARTIUS, HOFMANN, *B.* 4, 743). Die nicht ›chtigen Basen bilden ein Oel, das im Kältegemisch erstarrt. Es wird in der Kälte gepresst, in Salzsäure gelöst, die Lösung durch Natron gefällt und der Niederschlag, nach m Pressen, wiederholt aus Alkohol krystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 83°. ılöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, reichlich in siedendem, leicht in :ther und CS_2. Entwickelt mit Oxydationsmitteln einen Geruch nach Chinon $C_6H_4O_2$. iebt mit Jod eine smaragdgrüne Färbung. Die Salze sind meist aufserordentlich löslich. — $C_{19}H_{26}N_2.2HCl$. — $C_{19}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $2(C_{19}H_{16}N_2.2HCl).3HgCl_2$. Krystallinischer ederschlag. Schiefst aus heifsem Wasser in Nadeln an. — $C_{19}H_{26}N_2.2HBr$. Dünne, rhombische ättchen. — $C_{19}H_{26}N_2.2HJ$. Blätter. In Alkohol und Wasser weniger löslich als das bromsserstoffsaure Salz.

Jodmethylat $C_{19}H_{26}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen der Base $_9H_{26}N_2$ mit Jodmethyl auf 100° entsteht die Verbindung $C_{19}H_{26}N_2(CH_3J)_2$, die aber hon beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in das Jodid $C_{19}H_{26}N_2.CH_3J$ übergeht. :tzteres bildet abgeplattete Nadeln; löst sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol. ıs der wässrigen Lösung wird durch Kali das unveränderte Jodid gefällt (M., H.). — Die eie Base $C_{19}H_{26}N_2.(CH_3.OH)$ (?) erhält man aus dem Jodid mit Silberoxyd. Sie ist stark ustisch und zieht aus der Luft rasch CO_2 an. Bei der trocknen Destillation zerfällt in Holzgeist und die Base $C_{19}H_{26}N_2$. — $C_{19}H_{26}N_2(CH_3)HCl_2$. Krystallinisch, in Wasser d Alkohol äufserst löslich. — $C_{19}H_{26}N_2(CH_3)HCl_2.PtCl_4$.

2. **Tetramethyldiamido-Dimethyldiphenylmethan** s. S. 1248.

Basen $C_nH_{2n-14}N_2$.

Aethenylnaphtylenamidin $C_{12}H_{10}N_2$ s. S. 1218.

2. Basen $C_{13}H_{12}N_2$. 1. **Methenyldiphenylamidin**
2. **Diamidofluoren** s. S. 1252.
3. **Phenylbenzenylamidin** s. S. 2045.

3. Basen $C_{14}H_{14}N_2$. 1. **Aethenyldiphenylamidin** amidin s. S. 920.
2. **Base** s. S. 1144.
3. **Diamidostilben** s. S. 1254.
4. **Base** s. S. 1682.
5. **Tolylbenzenylamidin** s. S. 2047.
Phenyl-Phenylacetamidin s. S. 2047.

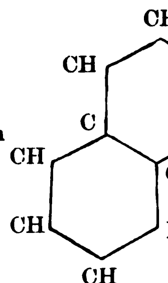
4. Basen $C_{15}H_{16}N_2$. 1. **Base** s. S. 894.
2. **Tolylphenylacetamidin** s. S. 2048.
3. **Methenylditolyldiamin** s. S. 931.
4. **Aethenylphenyltolylamidin** s. S. 945.

5. Basen $C_{16}H_{18}N_2$. 1. **Aethenyläthyldiphenyla**
2. **Aethylidenanilin** s. S. 925.
3. **Aethenylditolylamidin** s. S. 945.
4. **Base aus Benzonitril und** $Zn(C_2H_5)_2$ s. S. 1
5. **Base** s. S. 1172.

6. Pentenyldiphenylamidin $C_{17}H_{20}N_2$ s. S. 920.
7. Diäthylenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2$ s. S. 939.

CCLVII. Basen C_n

1. Basen $C_{12}H_8N_2$. 1. **Phenanthrolin**



Erhitzen eines Gemenges von m-Phenylendiamin, m (SKRAUP, *B.* 15, 894). — Tafeln. Schmelzp.: 79°; Wasser ein bei 66° schmelzendes Hydrat. Mit Schwer löslich in heifsem Wasser, in Aether, Ben Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Dipyridyldica einsäurige Salze. — Bromid $C_{12}H_8N_2.Br_2$. Gelb, kr wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Brom erha mit Wasser, wird aber von Alkohol rasch in rothe Täfel gewandelt.

Dibromphenanthrolin $C_{12}H_6Br_2N_2$. *Darstell* mit Brom und Wasser im Rohr (S.).

Dipyridyldicarbonsäure $C_{12}H_8N_2O_4 + 2H_2O$. des Phenanthrolins mit Chamäleonlösung (SKRAUP, Schmelzp.: 217°. Giebt mit Eisenvitriol eine rothe fällt bei 209° in CO_2 und

Dipyridylcarbonsäure $C_{11}H_8N_2O_2$. Lange P Eisenvitriol keine Färbung. Zerfällt beim Glühen pyridyl $C_{10}H_8N_2$.

2. **p-Phenanthrolin.** *Bildung.* Aus p-Phenyle H_2SO_4 (SKRAUP). — Schmelzp.: 172—174°.

Azophenylen s. S. 1190.

1. Basen $C_{13}H_{10}N_2$. 1. **Carbodiphenylimid** s. S.

›nzenylphenylenamidin s. S. 2049.
›n $C_{14}H_{12}N_2$. 1. **Benzenyltoluylenamidin** s. S. 2052.
›lenylphenylenamidin s. S. 2051.
ıse s. S. 1636.

›n $C_{15}H_{14}N_2$. 1. **Tolenyltoluylenamidin** s. S. 2053.
›nzenylxylenamidin s. S. 2054.
nzenyläthylphenylenamidin s. S. 2049.

n $C_{16}H_{16}N_2$. 1. **Diäthylidenbenzidin** s. S. 1234.
›lenylxenylenamidin s. S. 2054.
.se $C_{16}H_{15}ClN_2$ s. S. 896.
'uranilin $C_{17}H_{18}N_2O_2$ s. S. 926.

n $C_{18}H_{20}N_4$. 1. **Benzenylisoamylphenylenamidin** s. S. 2050.
ıse $C_{18}H_{19}ClN_2$ s. S. 940.

: $C_{19}H_{21}ClN_2$ s. S. 1916.
rfurtoluidin $C_{19}H_{22}N_2O_2$ s. S. 946.

CCLVIII. Basen $C_nH_{2n-18}N_2$.

ıanthrendiimid $C_{14}H_{10}N_2$ s. S. 1750.

›n $C_{15}H_{12}N_2O_3$. 1. **Furfurin** s. S. 457.
ıcusin s. S. 460.

›n $C_{16}H_{14}N_2$.

troldianil $N(C_6H_5)\langle{CH.CH \atop CH.CH}\rangle N(C_6H_5)$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Phenyl- $C_{10}H_{19}N$, bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin (KÖTTNITZ, *J.* 6, 151) oder zuckersaurem Anilin (ALTMANN, *B.* 14, 933). — Lässt sich vom bei- ten Phenylpyrrol durch Benzol trennen, in welchem sich nur das Phenylpyrrol (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933).

avanilin $C_{16}H_{12}N.NH_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Acetanilid Cl_2 auf 250—270° (O. FISCHER, RUDOLPH, *B.* 15, 1500). $2C_6H_5.NH.C_2H_3O =$ $_2 + H_2O$. — Das Produkt wird mit Salzsäure ausgekocht und durch Zusatz von lz und etwas Natriumacetat das einfach-salzsaure Salz abgeschieden. — Die freie us dem salzsauren Salze durch NH_3 abgeschieden, wird als milchiger Niederschlag ı, der sich bald in lange Nadeln umwandelt. Zolllange Prismen (aus Benzol). zp.: 97°. Unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. on Reduktionsmitteln (Zn oder Sn und HCl) nicht angegriffen. Das einfach-salz- alz giebt mit Kaliumnitrit einen gelbrothen, krystallinischen Niederschlag (Diazo- erivat?). Versetzt man aber die Lösung des Flavanilins in überschüssiger Säure rit und kocht, so entweicht Stickstoff und es entsteht Flavenol $C_{16}H_{13}NO$. — zweisäurige Base. — Das einfach-salzsaure Salz wird durch Versetzen der des zweifachsauren Salzes mit NaCl und etwas Natriumacetat in gelbrothen ı abgeschieden. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe; die Lösung zeigt eine üne Fluorescenz. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl$. Farblose Nadeln oder Warzen. Schwer löslich HCl, leicht in Wasser, dabei aber in das einfach-saure Salz übergehend. — $C_{13}H_{14}N_2$. Cl_4 (bei 100°). Schwer löslicher, gelblicher, krystallinischer Niederschlag.

›thylflavanilin. Das Jodür $C_{16}H_{14}N_2.C_2H_5J = C_{16}H_{15}N_2.(C_2H_5)HJ$ entsteht aus lin C_2H_5J und Alkohol bei 110° (F., R.). — Es krystallisirt in langen, rubin- Nadeln. — Die freie Base, aus dem Jodür durch NH_3 abgeschieden, ist ein farb- arz.

ıvenol $C_{16}H_{13}NO = C_{16}H_{12}N.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von lin in überschüssiger, verdünnter Säure (HCl oder H_2SO_4), bei 0°, mit einem ge- Ueberschuss an Natriumnitrit (FISCHER, RUDOLPH). — *Darstellung.* Man entfernt :schüssige salpetrige Säure durch Einblasen von Luft oder CO_2, kocht auf und fällt mit bald die Stickstoffentwickelung aufgehört hat. Der Niederschlag wird aus Alkohol um- sirt. — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 238°. Sublimirt unzersetzt in Blättchen. :h in NH_3, löslich in verd. Natronlauge. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein in krystallisirendes, bei 128° schmelzendes Acetylderivat. Liefert beim Glühen nkstaub Flavolin $C_{16}H_{13}N$. Verbindet sich mit Säuren. — Das salzsaure Salz

bildet lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — Das Platinsalz bildet in Wasser ein lösliche, gelbe Nädelchen.

Flavolin $C_{16}H_{13}N$. *Bildung.* Beim Glühen von 1 Thl. Flavenol mit Zinkstaub (FISCHER, RUDOLPH). — *Darstellung.* Das Destillat wird mit Natronlauge gewaschen, die freie Base in Aether gelöst, die ätherische Lösung über KOH entwässert und — Dicke, glänzende, viereckige Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64—65°. Siedet oberhalb 360°. Riecht chinolinähnlich. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen, von Chromsäuregemisch kaum angegriffen, von alkalischer Chamäleonlösung aber oxydirt. Liefert beim Erhitzen mit stark rauchender Salpetersäure ein in kleinen Nadeln krystallisirendes, stark moschusartig riechendes Nitroderivat, das beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in Flavanilin (?) übergeht. — $C_{16}H_{13}N.HCl$. Lange, farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser. — Das Chromat ist ein gelbrother, aus Büscheln bestehender, sehr schwer löslicher Niederschlag. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Wenig löslich in siedendem Alkohol.

3. **Indolin** s. S. 1486.
4. **Base** s. S. 896.
5. **Base** s. S. 1750.

4. Basen $C_{18}H_{18}N_2$. 1. **Tetrolditolyl** $N(C_7H_7)\left\langle\begin{matrix}CH.CH\\CH.CH\end{matrix}\right\rangle N(C_7H_7)$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem (KÖTTNITZ) oder zuckersaurem (ALTMANN) p-Toluidin. — *Darstellung.* Man wäscht das Destillat mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Benzol und krystallisirt aus Alkohol um (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933). — Glänzende, stark aromatisch riechende Schuppen. Schmelzp.: 86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol. Wird von rauchender Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Liefert mit Chromsäuregemisch, in der Kälte, einen krystallisirten, sublimirbaren Körper C..H.. (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 2093). Liefert mit Brom ein Substitutionsprodukt und die eine Base $C_{15}H_{24}N_2$.

Hydrat (?) $C_{18}H_{22}N_2O_2$. Entsteht in sehr kleiner Menge bei der trocknen Destillation von schleimsaurem p-Toluidin (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 2094). — Feine Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Lässt sich durch Erhitzen nicht in Tetrolditolyl überführen.

Bromderivat $C_{18}H_{10}Br_8N_2$. *Darstellung.* Man tröpfelt Brom in eine Benzinlösung von Tetrolditolyl (LICHTENSTEIN). — Trikline Säulen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in verdünntem Alkohol. Sehr beständig. Ammoniak wirkt bei 150—180° ein. Liefert bei längerem Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniumsulfit einen krystallisirten, in Alkohol löslichen Körper $C_{18}H_8Br_8N_2S_2O_4$ (L., *B.* 14, ...). Kocht man eine ätherische Lösung des Bromderivates mit Natrium und Aethyljodid oder Aethylenbromid, so entstehen die Verbindungen $C_{18}H_8Br_8(C_2H_5)_2N_2$ (trikline Krystalle) und $C_{18}H_8Br_8(C_2H_4)N_2$.

Base $C_{15}H_{24}N_2$. Das Salz $C_{15}H_{24}N_2.2HBr$ entsteht, neben dem Bromderivat $C_{18}H_{10}Br_8N_2$, beim Bromiren von Tetrolditolyl (LICHTENSTEIN). — Krystallpulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt schmelzbar.

2. **Diallylidendiphenamin** s. S. 926.

5. Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ s. S. 1920.

6. Base $C_{21}H_{24}N_2O$ s. S. 926.

Basen $C_nH_{2n-20}N_2$.

1. **Diamidodiphenyldiacetylen** $C_{16}H_{12}N_2$ (BAEYER, LANDSBERG, *B.* 15, 60).
   Phenylfurfuraldehydin $C_{16}H_{12}N_2O_2$ s. S. 2055.
2. **Benzenylnaphtylamidin** $C_{17}H_{14}N_2$ s. S. 1216.
   Tolufurfuraldehydin $C_{17}H_{14}N_2O_2$ s. S. 2055.
3. **Phenylbenzidin** $C_{18}H_{16}N_2$ s. S. 1233.
   Naphtolviolett $C_{18}H_{16}N_2O$ s. S. 1308.
4. **Diamidotriphenylmethan** $C_{19}H_{18}N_2$ s. S. 1282.
5. **Base** $C_{20}H_{20}N_2O_2$ s. S. 1385.
6. **Diamidophenylditolylmethan** $C_{21}H_{22}N_2$ s. S. 1286.
7. **Malachitgrün** $C_{23}H_{26}N_2O$ s. S. 1381.

Tetramethyldiamidophenylditolylamin $C_{25}H_{30}N_2$ s. S. 1286, 1641.
Teträthyldiamidotriphenylcarbinol $C_{27}H_{34}N_2O$ s. S. 1382.

Basen $C_nH_{2n-22}N_2$.

Benzenylnaphtylenamidin $C_{17}H_{12}N_2$ s. S. 1218.
Dichinolin $C_{18}H_{14}N_2$ s. S. 2008.
Diphenylbenzenylamidin $C_{19}H_{16}N_2$ s. S. 2046.
Aethenyltriphenylamidin $C_{20}H_{18}N_2$ s. S. 920.
Basen $C_{21}H_{20}N_2$. 1. **Base** s. S. 1636.
. **Ditolylbenzenylamidin** s. S. 2047.

CCLIX. Basen $C_nH_{2n-24}N_2$.

Basen $C_{18}H_{14}N_2$. 1. **Dichinolin** s. S. 2008.
. **Triphenylendiamin** s. S. 2037.
Basen $C_{19}H_{14}N_2$. 1. **Base** s. S. 1232.
. **Benzenyldiphenylenamidin** s. S. 2054.
Phenylbenzaldehydin $C_{20}H_{16}N_2$ s. S. 2055.
Basen $C_{21}H_{18}N_2$. 1. **Amarin** s. S. 1637.
. **Benzenyl-p-Tolyltoluylenamidin** s. S. 2053.
. **Tolubenzaldehydin** s. S. 2055.
Aethylendinaphtyldiamin $C_{22}H_{20}N_2$ s. S. 1212.
Phenylanisaldehydin $C_{22}H_{20}N_2O_2$ s. S. 2055.
Toluanisaldehydin $C_{23}H_{22}N_2O_2$ s. S. 2056.

Base $C_{24}H_{24}N_2 = C_7H_7N.C_5H_5.C_5H_5.NC_7H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässrigen sung von Pyridinbenzylchlorid mit Natriumamalgam (HOFMANN, *B.* 14, 1504). $2C_5H_5N.H_7Cl + 2Na = C_{24}H_{24}N_2 + 2NaCl$. Entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumalgam auf freies Benzylpyridiniumhydrat. $2C_5H_5N(C_7H_7).OH + H_2 = C_{24}H_{24}N_2 + {}_2O$. — Nadeln. Leicht löslich in Aether, sehr wenig in kaltem, absolutem Alkohol. ir leicht oxydirbar; scheidet aus einer Silbernitratlösung, schon in der Kälte, Silber und liefert wieder Benzylpyridiniumhydrat. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzre auf 180° Benzylamin.
Anisin $C_{24}H_{24}N_2O_3$ s. S. 1658.
Aethylsalidin $C_{27}H_{30}N_2O_3$ s. S. 1653.
Base $C_{30}H_{36}N_2$ s. S. 1648.

Basen $C_nH_{2n-26}N_2$.

Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ s. S. 1638.
Aethenyldinaphtylamidin $C_{22}H_{18}N_2$ s. S. 1216.

Base $C_nH_{2n-28}N_2$.

rfurobenzidin $C_{22}H_{16}N_2O_2$ s. S. 1234.

CCLX. Basen $C_nH_{2n-30}N_2$.

Base $C_{26}H_{22}N_2$ s. S. 1641.
Hydrocinnamid $C_{27}H_{24}N_2$ s. S. 1649.
Basen $C_{28}H_{26}N_2$. 1. **Base** $N(C_6H_5)_2.CH.CH.N(C_6H_5)_2$ / $CH_2.CH_2$ (?). *Bildung.* Bei der (trocknen)

Basen $C_nH_{2n-13}N_3$.

1. Basen $C_{12}H_{13}N$. 1. **Diazoamidobenzol** s. S. 993.
2. **Amidoazobenzol** s. S. 972.

2. Basen $C_{13}H_{13}N_3$. 1. **Diphenylguanidin** s. S. 920.
2. **Amidobenzolazotoluol** s. S. 977.

3. Basen $C_{14}H_{15}N_3$. 1. **Amidoazotoluol** s. S. 977.
2. **Diazoamidotoluol** s. S. 994.
3. **Amidotolylbenzenylamidin** s. S. 2047.

4. Basen $C_{15}H_{17}N_3$. 1. **Ditolylguanidine** s. S. 931, 945.
2. **Dibenzylguanidin** s. S. 952.

5. Amidoazoxylol $C_{16}H_{19}N_3$ s. S. 978.

6. Dixylylguanidin $C_{17}H_{21}N_3$ s. S. 953.

Basen $C_nH_{2n-15}N_3$.

1. Benzenylamidophenylenamidin $C_{13}H_{11}N_3$ s. S. 2050.

2. Basen $C_{14}H_{13}N_3$. 1. **Amidobenzenyltoluylenamidin** s. S. 2053.
2. **Benzenylamidotoluylenamidin** s. S. 2053.
3. **Dibenzenyltriamin** s. S. 2045.

Basen $C_nH_{2n-19}N_3$.

1. Basen $C_{16}H_{13}N_3$. 1. **Benzolazonaphtylamin** s. S. 1220.
2. **Hydrazoindol** s. S. 1486.
Phenolazonaphtylamin $C_{16}H_{13}N_3O$ s. S. 1220.

2. Toluolazonaphtylamin $C_{17}H_{15}N_3$ s. S. 1220.

3. Triamidotriphenylmethan $C_{19}H_{19}N_3$ s. S. 1283.
p-**Rosanilin** $C_{19}H_{19}N_3O$ s. S. 1383.

4. Triamidodiphenyltolylmethan $C_{20}H_{21}N_3$ s. S. 1285.

CCLXII Basen $C_nH_{2n-21}N_3$.

1. Phenylamidoazobenzol $C_{18}H_{15}N_3$ s. S. 973.

2. Basen $C_{19}H_{17}N_3$. 1. **Triphenylguanidin** s. S. 921.
2. **Diphenylamidobenzenylamidin** s. S. 2046.
3. **Mauvanilin** s. S. 1880.

3. Basen $C_{20}H_{19}N_3$. 1. **Acetylentriphenyltriamin** s. S. 893.
2. **Diphenyltolylguanidin** s. S. 945.

4. Basen $C_{21}H_{21}N_3$. 1. **Tritoluylentriamin** s. S. 978.
2. **Chrysotoluidin.** *Bildung.* Bei der Oxydation von reinem (p-?) Tolui Girard, Chapoteaut, *Z.* 1867, 19.). — Gelbfärbende Krystalle.
3. **Phenylditolylguanidin** s. S. 931, 945.

5. Tritolylguanidine $C_{22}H_{23}N_3$ s. S. 945.

6. Triäthylentritolyltriamin $C_{27}H_{33}N_3$ s. S. 939.

CCLXIII. Basen $C_nH_{2n-23}N_3$.

Chrysanilin $C_{20}H_{17}N_3$. *Bildung.* Nebenprodukt der Fuchsinbereitung (H 1862, 346). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Fuchsindarstellung wird mi

, der Niederschlag in HNO_3 gelöst und durch mehr Salpetersäure Chrysanilinnitrat :ch zu viel HNO_3 wird auch Leukanilinnitrat gefällt (DIEHL, *B.* 12, 2241). — chromgelbes Pulver. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. und Wolle goldgelb. Zweisäurige Base.

HOFMANN. — $C_{20}H_{17}N_3.2HCl$. Schuppiger Niederschlag; krystallisirt auch mit ıt löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Wandelt sich bei 160—180° in das Salz :l um, ein gelbes Krystallpulver, das in Wasser etwas weniger löslich ist als das : Salz. — $C_{20}H_{17}N_3.HNO_3$. Rubinrothe Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser; — NO_3. Gleicht dem rothen Blutlaugensalz; wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat $.H_3(NO_2)_3O + H_2O$ (bei 100°). Rubinrothe Nadeln (aus Alkohol) (HOFMANN, *B.*

:hylchrysanilin $C_{23}H_{23}N_3 = C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3$. Beim Erhitzen von Chrysanilin ınd Holzgeist entsteht das Salz $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3.2HJ$ (bei 100°) (HOFMANN, Es krystallisirt aus Wasser in rothen Nadeln. Mit NH_3 liefert es das in eln krystallisirende Salz $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3.HJ$. Die freie Base, aus dem h Ag_2O abgeschieden, ist ein amorphes, braungelbes Pulver, unlöslich in lich in Alkohol. — Das Nitrat und Pikrat sind schwer löslich. — $C_{23}H_{23}N_3$. Nadeln.

ylchrysanilin $C_{26}H_{29}N_3 = C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3$. *Darstellung.* Wie Trimethyl- HOFMANN). — $C_{26}H_{29}N_3.2HCl.PtCl_4$. Nadeln, wenig löslich in Wasser. — $C_{26}H_{29}N_3$. $[_2O$. Krystalle.

$'_{20}H_{17}N_3O$ s. S. 904.

$H_{22}N_3$ s. S. 1636.

denrosanilin $C_{25}H_{27}N_3$ s. S. 1388.

ylidenrosanilin $C_{27}H_{31}N_3$ s. S. 1388.

Basen $C_nH_{2n-25}N_3$.

aphtalin $C_{20}H_{15}N_3$ s. S. 1219.

;uanidin $C_{21}H_{17}N_3$ s. S. 1215.

Basen $C_nH_{2n-27}N_3$.

ıphtylguanidin $C_{23}H_{19}N_3$ s. S. 1215.

lnaphtylguanidin $C_{24}H_{21}N_3$ s. S. 1216.

Basen $C_nH_{2n-29}N_3$.

rlguanidin $C_{25}H_{21}N_3$ s. S. 923.

luylentriamin $C_{28}H_{27}N_3$ s. S. 978.

Base $C_nH_{2n-33}N_3$.

ıazonaphtalin $C_{27}H_{21}N_3$ s. S. 1219.

Base $C_nH_{2n-39}N_3$.

.idoazonaphtalin $C_{30}H_{21}N_3$ s. S. 1219.

Base $C_nH_{2n-43}N_3$.

eukanilin $C_{38}H_{33}N_3$ s. S. 1286.

Base C_nH_{2n-45}

Triphenylmauvanilin $C_{37}H_{29}N_3$ s. S. 1880.

Basen mit 4 Atomen

Base C_nH_{2n+6}

Triäthylentetramin $C_6H_{18}N_4$ s. S. 399.

Basen C_nH_{2n+}

Basen $C_4H_{12}N_4$. 1. **Tetramethyltetrazon** (RENO
2. **Tetramethylentetramin** s. S. 399.

Base $C_nH_{2n}N$

Dipiperyltetrazon $C_{10}H_{20}N_4$ s. S. 1967.

Base C_nH_{2n-2}

Base $C_8H_{14}N_4$ s. S. 979.

Basen C_nH_{2n-}

1. **Glykosin** $C_6H_6N_4$ s. S. 481.
2. **Hefenalkaloïd** $C_{13}H_{20}N_4$ s. S. 1939.

Base C_nH_{2n-8}

Tetramidonaphtalin $C_{10}H_{12}N_4$ s. S. 1218.

Basen C_nH_{2n-1}

1. **Basen** $C_{12}H_{14}N_4$. **Diamidohydrazobenzol un**
   Diphenyldihydrazin s. S. 1237.
2. **Leukotoluylenblau** $C_{15}H_{20}N_4$ s. S. 2042.

Basen C_nH_{2n-}

1. **Diamidoazobenzol** $C_{12}H_{12}N_4$ s. S. 974.
2. **Azobenzotoluylendiamin** $C_{13}H_{14}N_4$ s. S. 2041.
3. **Diamidoazotoluol** $C_{14}H_{16}N_4$ s. S. 977.
4. **Toluylenblau** $C_{15}H_{18}N_4$ s. S. 2041.
5. **Diäthylendiphenylentetramin** $C_{16}H_{20}N_4$ s. S.

Basen C_nH_{2n-1}

1. **Base** $C_{12}H_{10}N_4$ s. S. 2028.
2. **Base** $C_{13}H_{12}N_4$ s. S. 2028.

Basen $C_{14}H_{14}N_4$. 1. **Cyananilin** s. S. 917. 2. **Toluylenviolett** s. S. 2042.
Basen $C_{15}H_{16}N_4$. 1. **Cyantoluidin** s. S. 944. 2. **Toluylenroth** s. S. 2042.
Benzylamincyanid $C_{16}H_{18}N_4$ s. S. 951.
umidincyanid $C_{20}H_{26}N_4$ s. S. 956.

Basen $C_nH_{2n-18}N_4$.

nhydrooxanilid $C_{14}H_{10}N_4$ s. S. 2049.
Anhydrooxtoluid $C_{16}H_{14}N_4$ s. S. 2052.
Tertiäres Amidobenzylamin $C_{21}H_{24}N_4$ s. S. 2043.

Basen $C_nH_{2n-20}N_4$.

Diimidoisatin $C_{16}H_{12}N_4O_2$ s. S. 1482.

CCLXIV. Basen $C_nH_{2n-22}N_4$.

Parasaffranin $C_{20}H_{18}N_4$ s. S. 1881.

Basen $C_{21}H_{20}N_4$. 1. **Dibenzenyltoluylenamidin** $\left(C_6H_5.C\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}\right)_2.C_6H_3.CH_3$. *Bil-ng.* Beim Erhitzen von einfach salzsaurem m-Toluylendiamin mit Benzonitril auf)—190° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). — Scheidet sich aus den Lösungen g aus und erstarrt langsam amorph. Ungemein löslich in Alkohol. — Das salzsaure z krystallisirt nicht. Es löst sich wenig in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{20}N_4.2HCl.PtCl_4$.

2. **Saffranin** s. S. 1881.

Carboamidotetraimidobenzol $C_{25}H_{28}N_4$ s. S. 2033.

Basen $C_nH_{2n-24}N_4$.

iamidoazonaphtalin $C_{20}H_{16}N_4$ s. S. 1219.

Basen $C_nH_{2n-26}N_4$.

Aribin $C_{23}H_{20}N_4$ s. S. 1894.
Carbotetraimidobenzol $C_{25}H_{24}N_4$ s. S. 923.
Oktomethyltetramidotetraphenyläthan $C_{34}H_{42}N_4$ s. S. 1293.

CCLXV. Basen $C_nH_{2n-30}N_4$.

Base $C_{24}H_{18}N_4$ s. S. 1191.
Mauveïn und **Pseudomauveïn** $C_{27}H_{24}N_4$ s. S. 1880 und 1881.

Base $C_{29}H_{28}N_4$. *Bildung.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von cetanilid mit Succinylchlorid $C_4H_4O_2.Cl_2$ und Chloroform auf 100° (HÜBNER, *B.* 10, 165). — Die freie Base bildet in Wasser wenig lösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. chmelzp.: 132—133°. — $C_{29}H_{28}N_4.2HCl$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. - $C_{29}H_{28}N_4.(HNO_3)_2$. In Wasser weniger löslich als das Chlorid.

Base $C_nH_{2n-32}N_4$.

ase $C_{28}H_{24}N_4$ s. S. 926.

Base C_nH_{2n-48}

Base $C_{42}H_{38}N_4$ s. S. 1096.

Basen mit 5 Atomen

Diguanid $C_2H_7N_5$ s. S. 713.
Guanamine $C_nH_{2n-1}N_5$ s. S. 408.
Base $C_{18}H_{33}N_5$ (H. STRECKER, *A.* 130, 220; LIUB.
Phenylguanylguanidin $C_8H_{11}N_5$ s. S. 924.
Triamidoazobenzol $C_{12}H_{13}N_5$ s. S. 974.
Diphenylguanylguanidin $C_{14}H_{15}N_5$ s. S. 924.
Base $C_{18}H_{17}N_5$ s. S. 917.
Dekamethylpentamidopentaphenyläthylen C_{42}I
Anilinschwarz $C_{30}H_{25}N_5$ (?) s. S. 1879.
Phenylanilinschwarz $C_{36}H_{29}N_5$ s. S. 1879.

Basen mit 6 Atomen

Melamin $C_3H_6N_6$ s. S. 714.
Tetraphenylmelamin $C_{27}H_{22}N_6$ s. S. 924.
Tetraphenyltoluylenguanidin s. S. 2040.
Base $C_{34}H_{28}N_6O_4$ s. S. 1539.
Base $C_{37}H_{34}N_6O_4$ s. S. 1539.
Triönanthylidendirosanilin $C_{61}H_{74}N_6$ s. S. 1388.

Base mit 8 Atomen

Carboamidotetraimidobenzol $C_{25}H_{28}N_8$ s. S. 203

Albuminate (Proteïnstoffe

CCLXVI. Albuminate (

Die Albuminate finden sich in Pflanzen un thierischen Organismen besteht wesentlich aus Alt Albuminate pflanzlichen und thierischen Ursprun Verhalten der verschiedenen Albuminate ein sehr ä Albuminate auf eine Stammsubstanz zurückführen Verhalten der Albuminate durch die schwer von d Beimengungen (Salze, Phosphate u. s. w.) zu erklä der Albuminate, wenn auch nicht immer verschiede falls aber die gleichen Produkte in sehr wechselnd isomer oder polymer zu betrachten. — Man untersc liche Form der Albuminate. Durch Erwärmen, du geht die lösliche Form in die unlösliche über. D Albuminate hat stets dieselbe Zusammensetzung.

Je nach der Art, wie die lösliche Form in die drei Arten von Albuminaten: 1. Eiweifs (Album

itzen der wässrigen Lösung. — 2. Caseïn, scheidet sich nur unvollständig beim Erwärmen, r vollständig beim Versetzen mit Essigsäure aus. — 3. Fibrin, scheidet sich freiwillig B. aus dem Blute) aus und ist in den Pflanzen in unlöslicher Form vorhanden.

Die Albuminate sind amorph; sie trocknen zu hornartigen Massen ein. Sie lösen sich ıt in Alkohol und Aether, wohl aber in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Auf Fällbarkeit der Albuminate durch Alkohol beruhen theilweise die antiseptischen kungen des Alkohols (Konserviren anatomischer Präparate in Spiritus). (Gleichzeitig et der Alkohol die niederen Organismen, welche die Fäulniss der Albuminate erregen). wässrige Lösung ist stets linksdrehend. Sie werden gefällt durch Essigsäure, unter ıtz von Alkalisalzen (NaCl, Na_2SO_4, gelbes Blutlaugensalz), durch Bleiessig, Sublimat, ıin, Pikrinsäure, Wolframsäure. Die Albuminate sind äufserst leicht veränderlich. ı Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure liefern sie Aldehyd, Butyrıyd, Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, :oësäure, Aceton und NH_3. Dabei liefert aber Fibrin mehr Butyraldehyd und Butter-≥ als Caseïn und Albumin (GUCKELBERGER, *A.* 64, 39). Chromsäuregemisch wirkt ich auf Albuminate, liefert aber daneben Blausäure und Valeronitril und dafür kein (GUCKELBERGER). Weizenkleber gab mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure elben Produkte wie thierische Albuminate, nur fehlten Butyraldehyd und Capronsäure wurde dafür Valeraldehyd erhalten (KELLER, *A.* 72, 38). — Bei der Oxydation von ıminaten mit concentrirtem Königswasser entstehen Oxalsäure, Fumarsäure, H_2SO_4, Wasserdämpfen flüchtiges Chlorazol $C_4H_3Cl_3NO_4$, ein terpentinartiger Körper $I_{12}Cl_3NO_8$ und ein nicht flüchtiges Oel $C_{18}H_{18}Cl_3NO_9$ (MÜHLHÄUSER, *A.* 90, 171; 171). Das Carbazol liefert bei vorsichtigem Erhitzen ein bei 140° siedendes Oel $_2Cl_3NO_2$ (wahrscheinlich unreines Chlorpikrin). Der Körper $C_{12}H_{12}Cl_3NO_8$ liefert beim itzen mit viel conc. Salpetersäure ein flüchtiges Oel [$CH_2(NO_2)Cl$?], Dichlor-p-Oxyzoësäure und Dichlornitrophenol. Das Oel $C_{18}H_{18}Cl_3NO_9$ liefert, bei gleicher Behandlung, flüchtiges Oel $C_2HCl_2NO_5$ (?), eine ölige Säure $C_{12}H_{16}Cl_3NO_9$ und wenig eines in Nadeln ımirenden Körpers $C_8H_\beta Cl_2O_2$ (MÜHLHÄUSER). — Beim Erhitzen mit Brom und Wasser rn je 100 Thle. Albuminate nachfolgende Mengen von Spaltungsprodukten.

	Eieralbumin	Pflanzenalbumin	Caseïn	Legumin
Bromoform . . .	29,9	39,1	37,0	44,9
Bromessigsäure . . .	22,0	16,9	22,1	26,2
Oxalsäure	12,0	18,5	11,2	12,5
Asparaginsäure u. s. w. .	23,8	23,1	9,3	14,5
Leucin	22,6	17,3	19,1	17,9
Bromanil	1,5	1,4	0,3	1,4

ASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 304). Aufserdem entstehen bei dieser Reaktion CO_2, ronsäure (?) und wenig Tribromamidobenzoësäure. — KNOP (*J.* 1879, 869) hat Albuate drei bis vier Tage lang mit Brom und conc. Salzsäure (oder HBr) kalt stehen en und dann die Produkte mit Wasser gewaschen. Es entwichen hierbei keine Gase wurde keine Schwefelsäure gebildet. Von der Formel $C_{64}H_{100}N_{16}O_{20}$ für Eiweifs ausend, ertheilt KNOP dem Produkte aus Eiweifs die Formel $C_{60}H_{97}Br_3N_{12}O_{24}$, aus Nackend: $C_{42}H_{67}BrN_{10}O_{13}$, aus Caseïn: $C_{60}H_{96}Br_4N_{12}O_{20}$ (mit Br und HCl bereitet) und $H_{96,5}Br_{3,5}N_{12}O_{24}$ (mit Br und HBr); aus Fischbein, Hausenblase, Rinderblase, Rindfleisch, lern: $C_{36}H_{62}Br_3N_9O_{18}$; aus Leim und Seide: $C_{27}H_{46}Br_2N_8O_{10}S_x$; aus Horn und Rosshaar: $H_{60}Br_2N_9O_{18}$. — Wurde Eiweifs bei 100° mit Br und HBr behandelt und das Produkt platinirter Bleifolie erwärmt, so resultirte ein zerfliefsliches Bleisalz $Pb_2.C_{22}H_{28}Br_6N_8O_{18}$ IOP). In gleicher Weise verfuhr BERWERTH (*J.* 1879, 871), nur folgte auf die Behandlung platinirter Bleifolie eine Behandlung mit platinirtem Zink. Es wurden dann erhalten Eiweifs: $Zn_7.C_{21}H_{38}BrN_3O_{36}$; aus Horn: $Zn_8.C_{18}H_{42}BrN_3O_{35}$; aus Fischbein: $Zn_{10}.H_{40}BrNO_{40}$ (vrgl. KNOP, *J.* 1875, 810; KOHN, *J.* 1878, 934). — Beim Erhitzen von uminaten mit verdünnter Salpetersäure scheidet sich gelbe, unlösliche Xanthoproteïnıre ab (MULDER, *Berz. Jahresb.* 19, 651). VAN DER PANT (*J.* 1849, 507) erhitzte ırere Tage lang Albuminate mit einer Mischung von 1 Thl. käuflicher Salpetersäure 2 Thln. H_2O und erhielt fast stets einerlei Produkte. Dieselben enthielten aus

	Eiweifs	Kuhhorn	Pferdehufen	Blutfibrin	Caseïn	Wolle	Pferdehaare
C	50,3	50,1	49,5	49,3	50,7	49,4	49,2
H	6,4	6,2	6,5	6,2	6,3	6,4	6,0
N	14,8	14,8	14,1	14,8	14,4	14,5	14,7
S	1,1	1,7	1,3	0,9	0,9	0,8	[illegible]

Xanthoproteïnsäure bildet ein orangegelbes Pulver;
löslich in Alkalien mit dunkelrother Farbe und i
gelber Farbe. Bildet mit Metalloxyden und Erden u
säure bildet Eiweiſs Trinitroalbumin; mit Salpeters
säure (s. Eiweiſs). Von Salzsäure werden die Albu
wandelt. Beim Kochen von Albumin, Pflanzeneiwei
und Zinnchlorür entstehen Leucin, Tyrosin, Gluta
(HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 150). — Bei läng
oder Fibrin mit Wasser geht ein Theil des Albu
(*A.* 47, 316) haben der gelöste und ungelöste Theil ei
H = 6,7%; N = 14,9%. Nach DUMAS und CAHOU
löslichere Theil: C = 47,9%; H = 6,9%; N = 15,0%
reicher. Bei 2—3stündigem Erhitzen mit Wasser a
und Fibrin vollständig; die Lösung wird durch Ess
Sie enthält Leucin und Tyrosin (LIUBAWIN, *J. Th.*
riren von Hühnereiweiſs mit verdünnter Salzsäure
auf 80° bleibt ein gelatinöser Rückstand, der sich i
säure gefällt wird. Er hält C = 51,8—52,0%; H =
Das Filtrat von diesem Rückstand hält kein Leuci
eine Säure, deren in Wasser und Alkohol lösliches Mag
entspricht (L. MAYER, *J.* 1858, 540). Koagulirte
$1^1/_2$—2stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsä
in unlösliches Hemiproteïn, lösliches Hemialbu
und Glukose (?) (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 23, 161). I
in Hemiproteïn um; dieses ist amorph, unlöslich in
eine ähnliche Zusammensetzung wie Eiweiſs und ze
der Albuminate. Es verbindet sich mit Basen und
säure wird es beim Kochen sehr langsam angegriffen u
+ H_2O umgewandelt. Dieser Körper ist amorph,
wird durch Quecksilbernitrat gefällt. Das Hemia
Wasser und unlöslich in Alkohol. Es giebt nicht di
Kochen von (thierischen) Albuminaten mit verdün
Tyrosin und Asparaginsäure (KREUSLER, *Z.* 1870,
Glutaminsäure, werden beim Kochen von Pflanzen
säure erhalten (RITTHAUSEN, *Z.* 1868, 528; 1870, 1
ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596. — Durch K
minate zersetzt unter Bildung von Schwefelkalium
A. 58, 129). Bei längerem Kochen mit Kalilauge lie
mit jenen, welche bei der Einwirkung von verdünnte
Pankreassaft) entstehen (KÜHNE, *B.* 8, 209). Beim
entstehen Indol (KÜHNE), Leucin, NH_3, Essigsä
Phenol, Pyrrol und Skatol (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 99)
gesättigtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr
Oxalsäure, wenig SO_2, Essigsäure, Pyrrol, Homologe
Leucin, Tyrosin, wenig Alanin, Homologe des Ala
raginsäure, Glutaminsäure, Glutiminsäure $C_5H_7NO_3$,
Spuren von Milchsäure und Bernsteinsäure, Am
$C_nH_{2n-4}N_2O_6$ (SCHÜTZENBERGER, *A. ch.* [5] 16, 2
Eiweiſs und Barythydrat auf 180°, so kann die Qu
folgende Gleichung ausgedrückt werden: $C_{240}H_{387}$
+ $4C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) + $4C_2H_4O_2$ (Essigsäure) + S_3
= $C_9H_{11}NO_3$ (Tyrosin) + $3C_9H_{16}NO_6$ (Amidosäuren)
+ $16C_9H_{18}N_2O_4$. Bei 250° ist die Spaltung: $C_{240}H_{387}N$
+ $5C_2H_4O_2$ + $3CO_2$ + S_3 + $C_{215}H_{428}N_{48}O_{97}$. Die Le
aus Caproleuceïn $C_6H_{11}NO_2$. Dieses bildet Kry
Wasser leichter als Leucin; löst sich in kochende
bildet matte Krystallkugeln. Es löst sich in 20 Th
Zerfällt bei 250—280° in CO_2, Collidin $C_8H_{11}N$ (?)
Glukoproteïne (s. d.) $C_nH_{2n}N_2O_4$ (n = 7—12) kryst
Wasser, fast gar nicht in kaltem, absolutem Alkohol u
bestimmte die Quantitäten Ammoniak, welche beim
wasser entstehen. Durch lösliche Fermente gehen
Verhalten der Albuminate gegen Aethylschwefelsä
und 969.

Die Albuminate sind eminent fäulnissfähig, namentlich in Gegenwart von Wasser und geformter Fermente (Bakterien u. s. w.). Der geeignetste Fäulnisserreger ist die Pankreasdrüse. Bei der Fäulniss von Albuminaten entstehen zunächst Peptone, Leucin und Tyrosin (BOPP, *A.* 69, 30), dann NH_3, H_2S, CO_2, H_2SO_4, Buttersäure, Valeriansäure (ILJENKO, *A.* 63, 264; NENCKI, *J. Th.* 1876, 32. Die Valeriansäure in Folge der Fäulniss von anfangs gebildetem Leucin [BOPP]), Indol (NENCKI, *B.* 9, 300), Skatol (SECRETAN, *J.* 1876, 853). Bei fortschreitender Fäulniss verschwindet das Tyrosin, und tritt dafür Phenol auf (BAUMANN, *B.* 10, 685). Bei der Pankreasfäulniss von Eiweifs, Fleisch und Hornsubstanz erhielten E. u. H. SALKOWSKI (*B.* 12, 107) Buttersäure, Valeriansäure und Hydrozimmtsäure, ferner Phenol, Indol, Skatol, Palmitinsäure, Oelsäure, Bernsteinsäure, α-Toluylsäure und ein schwefelhaltiges, flüchtiges Oel (*B.* 12, 649). Wolle gab bei der Pankreasfäulniss, unter anderem, α-Toluylsäure und p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$. Bei der Fäulniss von Pferdelebern mit Flussschlamm (aus der Panke) beobachteten BAUMANN und BRIEGER (*H.* 3, 149) die Bildung von o- und p-Kresol. Bei Luftabschluss verläuft die Fäulniss der Albuminate viel langsamer, liefert aber ähnliche Produkte (JEANNERET, *J. pr.* [2] 15, 353). Bedingungen, unter welchen sich die aromatischen Verbindungen bei der Fäulniss von Eiweifs bilden: BRIEGER, *H.* 3, 134. — Aus den menschlichen Excrementen können dieselben (flüchtigen) Stoffe isolirt werden, welche auch bei der Fäulniss von Albuminaten entstehen: viel Essigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, wenig Valeriansäure und Capronsäure, Indol, Skatol und Phenol (BRIEGER, *J. pr.* [2] 17, 124).

Reaktionen der Albuminate. Beim Erhitzen mit mäfsig starker Salpetersäure scheiden sich gelbe Flocken von Xanthoproteïnsäure ab, die sich in Alkalien mit orangerother Farbe lösen (MULDER). — Beim Erhitzen mit einer salpetrige Säure haltenden Lösung von Quecksilbernitrat, erhalten durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilber in 1 Thl. HNO_3 und $4^1/_2$ Thln. Wasser, entsteht eine intensiv rothe Färbung (MILLON, *A.* 72, 349). — Beim Erwärmen von Albuminaten mit conc. Salzsäure färbt sich die Lösung violett. Auch beim Behandeln mit Vitriolöl und dann mit Zuckerlösung tritt eine rothe Färbung ein, die in Violettroth übergeht (MAX SCHULTZE, *A.* 71, 266). — Eine eisessigsaure Albuminatlösung (oder Peptonlösung) nimmt auf Zusatz von Vitriolöl eine violette Farbe und schwache Fluorescenz an und zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien b und F (charakteristisch) (ADAMKIEWICZ, *B.* 8, 162).

Behandelt man Albuminate mit Kupfervitriol und Kalilauge, so entsteht eine tief veilchenblaue Färbung (PIOTROWSKI, *J.* 1857, 534; vrgl. BRÜCKE, *Z.* 1871, 61). Es bilden sich bei dieser Reaktion Kupferoxydverbindungen der Albuminate, die blau sind und sich mit röthlichvioletter Farbe in Kalilauge unzersetzt lösen. Durch Säuren werden sie aus diesen Lösungen gefällt; überschüssige Säure entzieht ihnen alles CuO. Hat man genügend Kupfervitriol und Kali angewandt, so ist die Fällung der Albuminate eine vollständige (quantitative Abscheidung der Albuminate). Auch aus der alkoholischen Lösung werden die Kupferverbindungen, durch vorsichtiges Neutralisiren, völlig ausgefällt. Die Zusammensetzung der Niederschläge ist eine schwankende, je nach der Natur des Albuminates (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 5, 215; 7, 361).

Bestimmung der Albuminate. Die Hauptmenge der gelösten Albuminate wird durch Kochen niedergeschlagen. Ist hierbei die Lösung alkalisch, so muss sie zuvor durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure (oder Salpetersäure) neutralisirt werden. Die kleine Menge nicht gefällten Albuminates wird durch Kochen mit Bleioxydhydrat völlig niedergeschlagen (HOFMEISTER, *H.* 2, 288). — Albuminate werden durch eine mit Essigsäure oder Phosphorsäure stark angesäuerte Lösung von wolframsaurem Natrium völlig gefällt (SONNENSCHEIN, *Fr.* 12, 344). Die erhaltenen Niederschläge sind in angesäuertem Wasser unlöslich, lösen sich aber in Alkalien. Handelt es sich um eine Wegschaffung von Albuminaten, um eine Lösung anderweitig zu untersuchen, so nimmt man die Lösung in durch H_2SO_4 angesäuerter Lösung mit Phosphorwolframsäure vor. Der Ueberschuss des Reagenzes kann dann leicht durch Baryt entfernt werden. — Die Albuminate können durch Fällen mit Kupferoxydhydrat quantitativ bestimmt werden (STUTZER, *B.* 13, 251). Ein hierzu geeignetes Präparat erhält man durch Fällen einer mit $2^1/_2$ ccm Glycerin versetzten Lösung von 100 g Kupfervitriol in 5 l Wasser durch eine genügende Menge NaOH, gelöst in $1^1/_2$ l Wasser. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Glycerinwasser (5 ccm Glycerin, 1 l Wasser) zerrieben und dann mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird unter wenig Wasser, dem man 10 ccm Glycerin zugemischt hat, aufbewahrt (FASSBENDER, *B.* 13, 1822). — Aehnlich wie die Alkaloïde werden auch die Albuminate durch eine Lösung von Jodwismuthkalium vollständig gefällt. — Die Albuminate werden aus essigsaurer Lösung völlig gefällt durch Kaliumplatincyanür (SCHWARZENBACH, *A.* 133, 186). Die Niederschläge sind im Ueberschusse des Fällungsmittels ziemlich leicht löslich; von H_2S werden sie

nicht zersetzt. Sie enthalten, außer Platin, keine
Ihre Zusammensetzung ist eine schwankende; der
doppelt so groß wie im Albuminniederschlage. A
beim Waschen mit Wasser, theilweise zersetzt (Di
397). Nach DIAKONOW kann aber Kaliumplatincy
Albuminate von den unlöslichen benutzt werden.
durch Fällen der Albuminate mit Platinchlorid ur
— Albuminate werden aus schwachsaurer Lösung
fällt; die gefällte Lösung muss schwach sauer geh
(Anwendung der Xanthogensäure zum Conserviren
cylsäure verbindet sich mit Albuminaten nach
Von der Eiweißverbindung lösen 1000 Thln. Wass
0,08 Thle. (FARSKY, *J.* 1876, 854).

Bestimmung des Albumins im Harn. I
des angesäuerten Harnes, filtrirt es ab, wäscht u
man mit Wasser anfüllt und wägt. Ist d = die D

und des nur mit Wasser gefüllten Pyknometers, so

(BORNHARDT, *Fr.* 16, 124).

Verbrennungswärme der Albuminate:
Pflanzenalbuminate haben, mit Ausnahme d
Legumin), eine höhere Verbrennungswärme (= 61
als die Albuminate des Thierreichs (Blutfibrin = 5

Die Zusammensetzung der Albuminate wi
von LIEBERKÜHN (*J.* 1852, 692) $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$, we
N = 15,6%; S = 2,0% (Molekulargew. = 1612). I
$C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2$, welche verlangt: C = 53,0%; H
kulargew. = 4618). — Der Formel von LIEBERKÜH
Analyse von Albuminaten erhaltenen Mittelzahlen
im Kohlenstoff- und besonders im Stickstoffgehalt

Reindarstellung und Eigenschaften de
ch. [3] 6, 385; — HOPPE-SEYLER, *J.* 1864, 6
BRITTNER, *J.* 1872, 789.

Albuminate der Pflanze: RITTHAUSEN,
Bonn, 1872. — SACHSSE, Die Chemie und Physi
Proteïnsubstanzen. Leipzig, 1880.

1. Albumin (Eiweiß) $C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2$ (HARNA

1. **Eieralbumin.** *Vorkommen.* Findet sich, i
Wird das Eiweiß mit Wasser geschlagen, so schl
erhält eine wässrige Albuminlösung, die sehr schw
ist. Beim Erwärmen auf etwa 72—73° gerinnt die
min ab. — *Darstellung.* Um ein völlig aschefreies
wässrige Eiweißlösung mit Bleiessig gefällt, der gewasc
in der Kälte, durch CO_2 zerlegt. Aus der Lösung ent
H_2S und verdampft bei 50° (WÜRTZ, *Berz. Jahresb.* 25, 8
Albumin, das sauer reagirt, und bei 63° vollständig
sammensetzung wie das lösliche Albumin, es reagirt e
mit Sodalösung, CO_2 aus. — GAUTIER und ALEXANDI
eiweiß mit dem gleichen Volumen Wasser und digerire
größtentheils gelöst hat. Die Lösung wird dann durch
durch CO_2 entbleit und die Lösung durch H_2S gefällt.
noch $^1/_2$% Asche, wesentlich aus Calciumphosphat be
wird eine essigsaure Eiweißlösung der Dialyse unterwo
Lösung von aschefreiem Albumin. ARONSTEIN (*Fr.* 1
doch soll das reine Albumin weder durch Erhitzen,
werden. Nach HEYNSIUS (*J. Th.* 1874, 14) kann du
reitet werden, auch koaguliren die Lösungen beim Erh
durch Sättigen mit $MgSO_4$ bei 20° vom Paraglobulin
Albumin und reinigt dieses durch wiederholtes Lösen
in Wasser gelöst, die Lösung dialysirt und hierauf bei 40

Zusammensetzung von Albumin aus Hühnereiern:

	Cahours, Dumas	Würtz	Brittner	Schützenberger (*A. ch.* [5] 16, 306)	Hammersten (*J. Th.* 1881, 19)
C	53,4	52,8	54,0	52,8	52,25
H	7,1	7,1	7,0	7,2	6,90
N	15,8	15,6	16,6	16,6	15,25
S	—	—	1,6	—	1,93

Das Drehungsvermögen des Eieralbumins ist unabhängig von der Concentration und ägt $[\alpha]_D = -35,5^0$ und bei Zusatz von Salzsäure $= -37,7^0$ (Hoppe). Für die wäss- Lösung des reinen Albumins fand Starke: $[\alpha]_D = -37,79^0$. Die Eiweifslösung t mit überschüssiger, conc. Salzsäure einen in rauchender Salzsäure schwer lös- ›n Niederschlag. Concentrirte, überschüssige Kalilauge erzeugt einen gelatinösen lerschlag. Durch Alkohol und Aether werden Albuminlösungen zum Gerinnen ge- ht, ebenso durch Erwärmen. Eine 1—3procentige Albuminlösung gerinnt bei 56° ᴀʀᴋᴇ). Mit steigender Verdünnung steigt die Gerinnungstemperatur. — Eiweifslösungen len von Metaphosphorsäure gefällt, nicht aber von Pyro- oder Orthophosphorsäure ʀᴢᴇʟɪᴜs). Albumin wird durch Mononatriumphosphat NaH_2PO_4 gefällt und durch Di- iumphosphat Na_2HPO_4 wieder in Lösung gebracht (Soxhlet, *J. pr.* [2] 6, 9). Organische ren (Essigsäure u. s. w.) fällen Albuminlösungen nur bei Gegenwart von Alkalisalzen Cl, Na_2SO_4, KNO_3). Bei der Oxydation von Albumin mit $KMnO_4$ entsteht sehr wenig nidin (F. Lossen, *A.* 201, 369) und eine amorphe Säure (Brücke, *M.* 2, 23, 28, 122). Nach Aronstein findet sich im Hühnereiweifs, aufser dem Albumin, noch in Wasser ›sliches Paraglobulin, das durch die Krystalloïde des Hühnereis in Lösung gehalten l. Nach Danilewsky (*Ж.* 12, 106) enthält das Hühnereiweifs zwei Proteïnstoffe: ınd β-Albumin. Frische Eier enthalten fast nur α-Albumin mit 2% Schwefel. Es l aus dem Hühnereiweifs durch das 2—3fache Volumen Wasser gefällt. Der Nieder- ag reagirt nicht sauer. Seine Lösung in sehr verdünnten Alkalien ist inaktiv. Beim ärmen mit 1—2procentiger Natronlauge und etwas PbO wird nur ein Theil des wefels als Schwefelmetall abgeschieden. Salzsäure (von 0,1—0,5%) wirkt selbst bei -60° kaum ein.

β-Albumin findet sich in alten Eiern und nimmt beim Aufbewahren derselben zu. wird nur durch sehr viel Wasser und einiges Neutralisiren des Alkalis gefällt. Schwefel- ılt: 1,55—1,68%. Leicht löslich in sehr verdünnten Alkalien; die Lösungen sind sdrehend. Das gefällte β-Albumin reagirt sehr schwach sauer. Löst sich allmählich 40—60° in Salzsäure (von 0,1—0,5%). Bleibt α-Albumin einige Zeit mit Natron- ;e (von 0,2%) bei 14—16° stehen, so geht es in β-Albumin über, indem gleichzeitig ein il α-Albumin zerlegt wird, unter Bildung von Na_2S u. s. w. Durch stärkere Natron- ;e (0,2—2%) zerfällt das β-Albumin in Protalbinkörper und Peptone.

pecifisches Gewicht der Albuminlösungen bei 17,5° (Witz, *J.* 1876, 856).

Albumin	Spec. Gew.	% Albumin	Spec. Gew.	% Albumin	Spec. Gew.
1	1,0026	15	1,0384	35	1,0919
3	1,0078	20	1,0515	40	1,1058
5	1,0130	25	1,0644	50	1,1352
10	1,0261	30	1,0780	55	1,1511

: obigen Angaben beziehen sich auf Albumin mit 15% hygroskopischer Feuchtigkeit). ılyse der Eier verschiedener Thiere: Valenciennes, Frémy, *J.* 1854, 684. — Analyse Eidotters: Parke, *Z.* 1868, 157; Farbstoff des Eigelbs: Städeler, *Z.* 1867, 415.

Verbindungen des Albumins mit Basen: Lieberkühn, *J.* 1852, 692. — Ver- en des Albumins gegen Mineralsäuren und Alkalien: Rollet, *J. Th.* 1881, 3. — K_2O. $I_{112}N_{18}SO_{22}$ (bei 130°). *Darstellung.* Man fällt Eiweifslösungen durch conc. Kalilauge wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser. — Löst sich in kochendem Wasser und Alkohol neutaler Reaktion. Ist, nach dem Trocknen, unlöslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige ıng verhält sich wie eine Caseïnlösung, d. h. sie scheidet beim Erhitzen koagulirtes Albumin läuten ab. Durch Essigsäure wird aus dem Kalisalz Albumin gefällt, das sich in über- ssiger Essigsäure löst und aschenfrei ist. Die Lösung des Kalisalzes giebt mit Metallsalzen lerschläge, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind. — $BaO.(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_2.H_2O$. $ZnO.C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$. — $CuO.C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$. — $Ag_2O.(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_2.H_2O$. — Ag_2O. $H_{112}N_{18}SO_{22})_4$ (Fuchs, *Fr.* 9, 397). — Auf der Bildung der unlöslichen Verbindungen mit ε u. s. w. beruht die Darstellung von Kitten aus Eiweifs oder frischem Käse und Kalk. — einer angesäuerten Eiweifslösung wird durch $PtCl_4$ ein Niederschlag erhalten, der, bei 50°

LEHMANN, *Z.* 1866, 413.

Chloraleiweiſs. Eiweiſs verbindet sich mit Chloralhydrat nach de $H_2O + C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} - H_2O$ (PERSONNE, *J.* 1874, 507). Nach BYAS hält der Niederschlag, welchen Chloral in Eiweiſslösungen bewirkt gemengtes Chloral, das durch Alkohol weggewaschen werden kann

Albumincyanid $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.(CN)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Cyan in eine wässrige Albuminlösung (LOEW, *J. pr.* [2] 16, 63). bindung fällt aus, der Rest kann durch Essigsäure niedergeschlagen Kochen mit Kali NH_3 und Oxalsäure.

Bei längerem Einleiten von Cyan in Albuminlösung fällt die **Verbi** $(CN)_6 + 16H_2O$ aus. Dieselbe löst sich leicht in Alkalien und wir gefällt. Beim Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge wird sie säure und **Cyalbidin** $C_{76}H_{112}N_{22}SO_{26}$ gespalten. Man übersättigt säure und filtrirt kochendheiſs. Beim Erkalten scheidet sich Cya in Alkalien lösliches Pulver aus.

Bei sehr langer Einwirkung von Cyan auf Albumin bildet **Oxamoïdin** $C_{14}H_{23}N_{11}O_{10}$. Es wird aus den mit Essigsäure verset Darstellung des Albumincyanids durch Verdunsten derselben gev schwer in Alkohol und kaltem Wasser und giebt beim Kochen mit und Oxalsäure (LOEW).

Trinitroalbumin $C_{72}H_{109}(NO_2)_3N_{18}SO_{22}$. *Darstellung.* Man sirtes Albumin in die 14—16fache Menge höchst concentrirter, von salpetri säure unter Abkühlen ein und wäscht die erhaltene, gelatinöse Masse m Wasser (LOEW, *J. pr.* [2] 5, 433 und Privatmittheilung). — Hellgelb Alkohol, Aether; löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe. Zer Kochen mit conc. Salzsäure. Liefert ein in Wasser und Alkohol Kalkwasser lösliches Calciumsalz.

Oxytrinitroalbumin $C_{72}H_{103}(NO_2)_3N_{16}SO_{22}$. Entsteht, statt die Lösung von Albumin in HNO_3, vor dem Verdünnen mit Wasser, bleibt (LOEW). — Dunkelgelbes Pulver; löst sich in Kalkwasser u Alkohol gefällt. Liefert beim Kochen mit Kalilauge kein K_2S.

Albuminsulfonsäure $C_{72}H_{111}N_{18}SO_{22}(SO_3H)$. *Darstellung.* mit 15 Thln. Vitriolöl an, wäscht die Masse nach 24 Stunden mit Wasser Alkohol, löst endlich in kalter, verdünnter Natronlauge und fällt mit Es 3, 185). — Weiſses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Na in NH_3.

Hexanitroalbuminsulfonsäure $C_{72}H_{105}(NO_2)_6N_{18}SO_{22}.(SO_3H$

Hierdurch wird Serumglobulin (aber nicht vollständig) gefällt. Das Filtrat wird bei 40° engt und durch Dialyse gereinigt, oder man fällt es mit Bleiessig und zerlegt den Nieder- g durch CO_2. — Durch Magnesiasulfat kann das Serumalbumin vollständig vom Serumglobulin t werden (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1878, 2). Man verfährt wie bei der Darstellung des Eier- mins (S. 2072), nur führt man die Fällungen durch $MgSO_4$ bei 30° und jene durch Na_2SO_4 40° aus. Die durch Dialyse gereinigte Albuminlösung wird durch Alkohol gefällt, der Nieder- g mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und an der Luft getrocknet (STARKE, *J. Th.* 1881, Das so bereitete Albumin hält 0,6—1,8% Asche. — Im Grofsen. Albumin findet eine aus- hnte Anwendung in der Kattundruckerei zum Befestigen der Farben. Je weniger gefärbt dasselbe um so höher steht es im Werthe. Zu seiner Darstellung filtrirt man geronnenes und zer- ittenes Blut auf Drahtsieben und verdunstet das Filtrat in gelinder Wärme. Natürlich ist Präparat ein Gemenge von Serumalbumin und -globulin. Je weniger Blutkörperchen, Fibrin rgl. in das Filtrat gelangen, um so weniger gefärbt ist das Albumin. Die stark gefärbten kstände werden als Dünger verwerthet.

Zusammensetzung.

	DUMAS, CAHOURS (bei 140°)	RÜLING (*A.* 58, 310) (bei 140°)	WEIDENBUSCH (*A.* 61, 376)	BRITTNER	HAMMARSTEN (*J. Th.* 1881, 19 (Pleura- (Pferde- exsudat) blut)
	53,5	53,1	52,6—53,2	53,5	52,25—53,05
	7,1	7,0	7,3— 7,0	7,1	6,65— 6,85
	15,8	—	16,5—15,7	15,6	15,88—16,04
	—	—	1,6— 1,5	1,3	2,3 — 1,8

Wird aus der wässrigen Lösung nicht gefällt durch CO_2, H_3PO_4, Weinsäure. Con- ntrirte Salzsäure erzeugt einen im Ueberschusse der Säuren löslichen Niederschlag. ird durch Alkohol gefällt, nicht aber durch Aether. Die wässrige Lösung ist links- ehend; $[\alpha]_D = -56°$ (HAAS); $-62°$ (HOPPE); $-57{,}27°$ [für Lösungen von Serumalbu- n (von Pferden, Rindern, Kaninchen) in salzarmen Flüssigkeiten; FRÉDÉRICQ, *J. Th.* 80, 171]. Für Serumalbumin von Hunden ist $[\alpha]_D = -43{,}77°$ (FRÉDÉRICQ, *Fr.* 21, 6). Für Serumalbumin von Pferden ist $[\alpha]_D = -60{,}05°$; für Menschenalbumin (aus cites- oder Hydroceleflüssigkeit) $= -62$ bis $-64{,}59°$ (STARKE). (Dieses verschiedene rehungsvermögen, dazu der abweichende Schwefelgehalt, veranlafst STARKE das Menschen- bumin für verschieden vom Pferdealbumin zu halten). Eine 1—1,5 procentige, wässrige ösung von reinem Serumalbumin gerinnt bei etwa 50°; in Gegenwart von 5% NaCl eigt aber die Gerinnungstemperatur auf 75—80° (STARKE). Je verdünnter eine Albumin- sung ist um so höher liegt die Gerinnungstemperatur. Säuren und Salze erniedrigen, lkalien erhöhen die Koagulationstemperatur. Serumalbumin wird durch Alkohol viel chwerer verändert (unlöslich in Wasser gemacht) als Hühneralbumin (STARKE). — Ver- alten des Serumalbumins: EICHWALD, *J.* 1869, 802; PLOSZ, *J.* 1870, 898.

3. **Pflanzenalbumin.** Mit diesem Namen bezeichnet man diejenigen Proteïnstoffe, welche sich in reinem Wasser klar lösen und aus der Lösung beim Erwärmen oder durch Zusatz von wenig Säure sich ausscheiden. Der gefällte Proteïnstoff ist in verdünnter Kali- lauge oder Essigsäure unlöslich. In den Hülsenfrüchten und Oelsamen ist er, neben Legumin, enthalten. Wird dieses aus der Lösung ausgefällt, so giebt das Filtrat beim Erhitzen einen Niederschlag von Albumin. Bis jetzt ist Pflanzenalbumin aus Gerste, Maïs, Lupinen, Erbsen und Saubohnen dargestellt worden (RITTHAUSEN). Sehr viel Albumin findet sich im Buchweizen und Ricinussamen. Die Zusammensetzung desselben schwankt aber und auch die Eigenschaften stimmen nicht immer überein. Es ist daher zweifelhaft ob die bis jetzt Pflanzenalbumin genannten Körper immer homogene Körper waren. RITTHAUSEN fand (nach Abzug von 2,6—4,6% Asche) im Albumin aus

	Weizen	Lupinen	Saubohnen	Ricinussamen
C	53,1	52,6	54,3	53,3
H	7,2	7,5	7,2	7,4
N	17,6	17,2	16,4	—
S	1,6	0,8	0,9	—

2. Fibrin.

1. **Blutfibrin** (Fibrinogen). *Vorkommen.* Im Blute und der Lymphe. Das Blut der Reptilien ist reicher an Fibrin als jenes der Warmblüter (RAYNARD, BLANCHARD, *J. Th.* 1880, 379). Im Blute aus dem linken Herzohre eines Krokodils fanden R., B. (*J. Th.*

1881, 166) 7,25 % Fibrin. Scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten ab, sobald sie die lebende Gefäſswand verlassen. Nach HAMMARSTEN (*J. Th.* 1875, 19; 1878, 3) erfolgt die Ausscheidung durch ein Ferment, das sich im Blutserum befindet (AL. SCHMIDT, *J.* 1861, 794; 1877, 914; vrgl. DENIS, *J.* 1861, 795. Das Ferment findet sich im kreisenden Blute, im lebenden Organismus, doch ist seine Menge bei einem und demselben Thiere zu verschiedenen Zeiten sehr schwankend (BIRK, *J. Th.* 1881, 157). Das venöse Blut ist viel reicher an Ferment als das arterielle. Das Ferment befindet sich im funktionirenden Blute der Fleischfresser in viel gröſserer Menge als in jenem der Pflanzenfresser (BIRK). — *Darstellung* Zur Darstellung von reinem Fibrinogen vermischt man 5 Vol. frischgelassenes Pferdeblut mit 1 Vol. einer gesättigten Bittersalzlösung, filtrirt und fällt das Filtrat mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in 8-procentiger Kochsalzlösung und Fällen mit gesättigter Kochsalzlösung gereinigt. Oder man fällt ihn mit groſsen Mengen Kochsalzlösung (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1879, 9). — Fibrinogen löst sich in Wasser und wird aus dieser Lösung durch NaCl oder das Fibrinferment gefällt. [Dieses Ferment erhält man durch Fällen von Blutserum mit dem 12—15fachen Volumen Alkohol. Der Niederschlag wird, um die mit gefällten Albuminate unlöslich zu machen, erst nach Tagen filtrirt. Wasser entzieht dann dem Niederschlage nur das Ferment (AL. SCHMIDT, *J. Th.* 1872, 65)]. Wird eine wässrige, etwas NaCl enthaltende, Fibrinogenlösung längere Zeit auf 36—40° erwärmt, so verliert sie die Eigenschaft zu gerinnen, weil das Fibrinogen sich (in Paraglobulin?) umgewandelt hat. Bei raschem Erhitzen auf 56° gerinnt die Fibrinogenlösung zu einer durchsichtigen Gallerte. Zusammensetzung des Niederschlages: Nr. 3 s. unten. Im Filtrat ist ein bei 64—66° gerinnendes Globulin enthalten (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1880, 12) (Analyse Nr. 4 s. unten).

Die Lösung des Fibrinogens in Salzlösungen wird durch Säuren, selbst durch CO_2 gefällt. Der mit CO_2 erhaltene Niederschlag ist ein in verdünnten Säuren und Al[kalien] lösliches Albuminat.

Zusammensetzung (im Mittel) (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1880, 15).

	C	H	N	S
1. Fibrinogen	52,93	6,90	16,66	1,25
2. Fibrin	52,68	6,83	16,91	1,10
3. Unlösliches Spaltungsprodukt	52,46	6,84	16,93	1,24
4. Lösliches Spaltungsprodukt	52,84	6,92	16,25	1,03.

Blutfibrin liefert bei 12stündigem Kochen mit Wasser Hypoxanthin, durch [Pepsin]verdauung oder Trypsinverdauung entsteht nur wenig Hypoxanthin (CHITTENDEN, [*J.*] 1880, 1034). (Koagulirtes Hühnereiweiſs liefert beim Kochen mit Wasser kein Hypo[xanthin]). Die früheren Angaben über Blutfibrin beziehen sich auf ein mehr oder weniger [ge]reinigtes Präparat.

Zusammensetzung.

	DUMAS, CAHOURS			RÜLING	BRITTNER	MALY (*J. Th.* 1[...])
	Ochs	Hund	Mensch	Ochs		Ochs
C	52,7	52,7	52,8	52,2	52,4	52,5
H	7,0	7,0	7,0	7,1	7,0	7,0
N	16,6	16,6	16,8	—	18,1	17,3
S	—	—	—	—	1,2	—

Durch Dialyse einer mit etwas Blausäure (um Fäulniss zu vermeiden) v[ersetzten] Lösung von Fibrin in Kochsalzlösung erhält man ein Gemisch zweier Prote[ïnkörper]. Der eine verhält sich wie Albumin; er scheidet sich beim Erwärmen der Lösung [aus und] wird durch Mineralsäuren und $HgCl_2$ gefällt. Der koagulirte Albuminkörper [hat die] Zusammensetzung des Albumins (GAUTIER, *J.* 1874, 889). — Ursachen der G[erinnung] des Blutfibrins: AL. SCHMIDT, *J. Th.* 1872, 57; vrgl. 1874, 122; 1876, 23, 2[...] WALD, *J.* 1869, 803; MATHIEU, URBAIN, *B.* 7, 1545, 1546; *B.* 8, 1353; GAUTI[ER ...] 700; GLÉNARD, *B.* 8, 1593; FRÉDÉRICQ, *J. Th.* 1877, 114.

$(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.HCN)_2.PtCy_2$ (SCHWARZENBACH, *A.* 144, 69).

2. **Pflanzenfibrin** (Kleber). Der wichtigste, stickstoffhaltige Bestandtheile d[er Cerea]lien heiſst Kleber. Derselbe wird bereitet durch Vermischen von 10 Thln. [...] Mehl mit 7—8 Thln. Wasser, halbstündiges Stehenlassen des Teiges und darau[f folgen]des Waschen und Kneten mit Wasser, zur Entfernung der beigemengten Stärke. Der Kleber bleibt dann als zähe, elastische Masse zurück. Haften die Kleber[...]

ügend zusammen, so zertheilt man den Teig unter Wasser und schüttelt das durch ein feines Haarsieb, welches die Stärke durchlässt, die Kleberflocken ·khält. Man wäscht den Kleber so lange, bis das Waschwasser keine Stärke ält (RITTHAUSEN). — Der Kleber trocknet zu einer hornartigen Masse ein. Er eicht in sehr verdünnten Säuren, unter Hinterlassung von Stärke, Kleie, Fett Er löst sich sehr wenig in Wasser und gar nicht in Salzlösungen. Durch Wasser wird der Kleber verändert und zum gröſsten Theile in unlösliche ıgewandelt. Beim Kochen von Kleber mit verdünnter Schwefelsäure entstehen d Glutaminsäure, aber nur wenig Tyrosin und Asparaginsäure.

RITTHAUSEN besteht der Kleber aus Glutencasein und den drei Fibrinproteïn-lutenfibrin, Gliadin und Mucedin. Wässriger Alkohol nimmt nur die Fibrin-fe auf. Diese sind zähe, schleimige Massen, die sich sehr leicht in Alkohol in Wasser, das wenig Säuren oder Alkalien enthält. In reinem Wasser sind löslich.

ıtenfibrin. *Vorkommen.* Im Weizen, Mais und in der Gerste. — *Darstellung.* mit Alkohol (von 60—80%), in der Kälte, ausgezogen, der Rückstand in Kalilösung (von ›st, die Lösung durch wenig überschüssige Essigsäure gefällt und der Niederschlag Alkohol (von 70%) bei 30—40° erschöpft. Alle alkoholischen Auszüge werden is im Rückstande ein Alkohol von 40—50% enthalten ist. Beim Erkalten scheidet las meiste Glutenfibrin ab; das Filtrat davon liefert, bei weiterem Eindampfen und wesentlich Mucedin und Gliadin. Den noch feuchten Fibrinniederschlag löst man in Alkohol, concentrirt die Lösung und fällt mit Aether. Durch wiederholtes Lösen in el warmem Weingeist (von 50—60%) und Abkühlen der Lösung wird das Fibrin Oder: man löst den Fibrinniederschlag in sehr verdünnter Essigsäure und fällt die ːtionnirt mit Kali; die ersten Niederschläge enthalten das Fibrin. Sie werden durch ılkohol entwässert und dann über H_2SO_4 getrocknet. — Bräunlichgelbe, zähe, zu-ngende Masse, die über H_2SO_4 zu spröden, durchscheinenden, hornartigen ıstrocknet. Wird frisch gefälltes Glutenfibrin direkt an der Luft oder über ːrocknet, ohne vorher mit absolutem Alkohol behandelt zu sein, so verliert es die Löslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien. Unlöslich in Wasser; längerer Berührung mit Wasser unlöslich in Alkohol, Säuren und Alkalien. in heiſsem Alkohol von 30—70% und scheidet sich beim Erkalten gröſstentheils Scheidet sich aus diesen Lösungen in dicken, weichen Häuten ab, die, hin-men, sich immer wieder erneuern, beim Umrühren oder Schütteln sich aber eder lösen (Mucedin und Gliadin bilden keine solchen Häute). Glutenfibrin ıtlich löslich in kaltem Alkohol von 80—90%. Diese Lösung wird durch ıd Aether gefällt. Auf einer Glasplatte verdunstet, hinterlässt sie das Fibrin ünne, glänzende, biegsame Haut. Geht durch wiederholtes Kochen mit wässrigem in die unlösliche Modifikation über. Leicht löslich in verdünnter Kali- oder ge und in verdünnter Salz-, Essig- und Weinsäure. Wenig löslich in ver-chwefelsäure und Oxalsäure und ebenso im Ammoniak, in welchem es zur igen Gallerte aufquillt. Wird aus der Lösung in Säuren durch Alkalien nieder-, selbst wenn die Lösung noch stark sauer ist. Der Niederschlag enthält ı Theil der Säure.

ǀlutenfibrin aus Gerste und Mais entspricht ganz jenem aus Weizen, ist aber rmer und löst sich in Essigsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1—1,2) viel ls das Weizenfibrin.

	Glutenfibrin aus		
	Weizen	Gerste	Mais
C	54,3	54,6	54,7
H	7,2	7,3	7,5
N	16,9	15,7	15,6
S	1,0	—	0,7

din (Pflanzenleim). Findet sich hauptsächlich im Pflanzenkleber. — *Dar-* Man entzieht Weizenkleber durch kalten Alkohol Glutenfibrin, löst den Rückstand ge (von 0,1%), fällt die Lösung mit Essigsäure und behandelt den Niederschlag bei lkohol von 70—75%. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten Gliadin aus, das lter verdünnter Essigsäure löst, mit Kali fällt und dann nach einander mit Alkohol, l wieder mit Alkohol behandelt. — Zähschleimige Masse, die, mit Alkohol in Be-ıllmählich fest wird. Quillt in kaltem Wasser auf und löst sich in kleiner Menge, ·öſserer beim Erhitzen. In wässrigem Alkohol (bis zu 60—70%) viel leichter in Wasser, sehr wenig löslich in stärkerem Alkohol, unlöslich in absolutem.

Aeufserst leicht löslich in verdünnten Säuren (Salz- und Essigsäure) und Alk... wenig löslich in verdünnter Schwefelsäure und in conc. Oxalsäure. Leich... heifser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2); unlöslich in Salzlösungen. In der ... trocknetes Gliadin ist unlöslich in Alkalien, Säuren u. s. w.

Das Gliadin aus Hafer (KREUSLER, *J. pr.* 107, 17) gleicht ganz dem Gli... Weizen, enthält aber mehr Schwefel. Es ist der schwefelreichste Proteïn... Pflanzenreichs.

	Gliadin aus	
	Weizen	Hafer
C	52,7	52,6
H	7,1	7,6
N	18,0	17,7
S	0,9	1,7

c. **Mucedin.** *Vorkommen.* Im Weizen, Roggen und in der Gerste. — *Darstellung.* ... der Darstellung von Glutenfibrin (S. 2077) erhaltenen Niederschläge von Gliadin und M... werden wiederholt in Alkohol von 60% gelöst und die Lösung abgekühlt, wodurch Glu... ausfällt. Die Filtrate werden durch absoluten Alkohol gefällt und hierdurch das Gli... Lösung behalten. — Oder man löst das Gemenge in verdünnter Essigsäure und fällt zuerst... wenig Kali flockiges Glutenfibrin. Die späteren Niederschläge werden von neuem in Säu... und fraktionnirt durch Kali gefällt, indem man die ersten und letzten Niederschläge ... Die mittleren Niederschläge werden durch Kali von aller Säure befreit, mit absolutem ... gewaschen, in Weingeist von 60% gelöst und durch absoluten Alkohol gefällt. — G... weifse, schleimige Masse, die an der Luft oder über H_2SO_4 zu einer spröden Ma... trocknet. Wenig löslich in kaltem Wasser, aber doch leichter als Gliadin. Leich... in kaltem Alkohol von 60—70% und daraus durch absoluten Alkohol in br... Massen fällbar (charakteristisch). Leicht löslich in sehr verdünnten Säuren und ...

	Mucedin aus		
	Weizen	Roggen	Gerste
C	54,1	53,6	54,0
H	6,9	6,8	7,0
N	16,6	16,8	17,0
S	0,9	0,5	0,7

3. Caseïn. Während man früher die Proteïnstoffe in der Milch aller Säuge... indentisch hielt und Caseïn nannte, zeigen neuere Untersuchungen, da... Frauenmilch andere Proteïnstoffe enthalten sind wie in der Kuhmilch. So ... in der Kuhmilch durch verdünnte Salzsäure alles Proteïn niedergeschlagen, nic... der Frauenmilch. Auch durch Fällen der kochenden Frauenmilch durch Essig... Fällen der heifsen, angesäuerten Milch mit Glaubersalz werden nicht alle P... gefällt (NENCKI, *B.* 8, 1046). Dagegen kann durch Digeriren mit Gyps (H... 45, 275) oder durch Tannin (L. LIEBERMANN, *J. Th.* 1875, 122) alles P... Frauenmilch niedergeschlagen werden. Da sich das Caseïn durch Lösungsmit... schiedene Körper spalten lässt, so ist es ein Gemisch von Albuminaten. Bei ... der Milch scheidet sich nur ein kleiner Theil der Proteïnstoffe als Haut ab; ... entfernt, so entsteht bei weiterem Kochen eine neue Haut. Man hat aus d... halten gefolgert, dafs in der Milch das Caseïn an Alkali gebunden sei (s. Album... Nach A. SCHMIDT, (*J. Th.* 1874, 155) lässt sich aus der Milch durch Dialyse ... alkalifreie Caseïnlösung herstellen, welche durch Ansäuren ganz gefällt wird. ... wäre das „Caseïn" kein Alkalialbuminat.

1. **Caseïn der Kuhmilch.** Die Milch besteht aus einer wässerigen Lösung ... zucker, Caseïn und Salzen, in welcher Fetttropfen emulsionsartig vertheilt s... Stehen der Milch erheben sich die Fetttropfen an die Oberfläche der Milch ... den Rahm. Frische Milch zeigt eine „amphotere" Reaktion, d. h. sie reagi... alkalisch und sauer, indem sie blaues Lackmuspapier röthet und geröthetes P... (SOXHLET, *J. pr.* [2] 6, 14). Diese Reaktion wird auf die Anwesenheit ve... Alkaliphosphate (Me_2HPO_4, MeH_2PO_4) zurückgeführt. Nach HEINTZ (*J. pr.* ... beruht die amphotere Reaktion darauf, dafs blaues oder rothes Lackmuspapier ... violett gefärbt wird. Während LAMI (*J. Th.* 1879, 140) die Milch fast imme... und nur ausnahmsweise sauer reagirend fand, soll nach MARCHAND (*J. Th.* 187... Milch fast regelmäfsig freie Milchsäure enthalten (im Liter 0,82—2,92 g).

Beim Stehen der Milch heben sich die Fetttheilchen an die Oberfläche und bilden Rahm. Da man durch Aether direkt nicht alles Milchfett ausziehen kann, sondern erst nach Zusatz von Alkali erreicht, so wird häufig angenommen, dass die Fett- der Milch von einer Hülle umgeben sind, die beim Buttern zerrissen wird. Nach …let (*J. Th.* 1876, 111) enthält die Milch flüssige Fettkügelchen, die beim Buttern durch Abkühlen unter 0° starr werden.

Die Zusammensetzung der Kuhmilch hängt ab vom Futter, der Jahreszeit, der Tempe- des Stalles, der Race, dem Alter und Gesundheitszustande der Kühe und der Zeit Kalbens (Macadam, *J.* 1875, 873). Spec. Gew. der Milch = 1,03118 (Mittagsmilch), …03199 (Morgenmilch, bei Schlempefütterung) (Friedländer, Schrodt, Schmöger, …. 1880, 215). Sie enthält mindestens 11% feste Bestandtheile, mindestens 2% Fett Mittagsmilch ist reicher an Fett als die Morgen- oder Abendmilch — Fr., Schr., Schm.) 0,65% Asche (Macadam). Zusammensetzung der Milch: 1) Cameron, *J.* 1875, 874; …erber, *Bl.* 23, 342; 3) Fleischmann, *J.* 1877, 1184; 4) Marchand, *J. Th.* 1879, 5) Wynter, *J. Th.* 1879, 138.

	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser	87,0	86,2	87,6	—	—
Fett	4,0	4,2	4,0	3,8	3,5
Caseïn	4,1	4,4	3,4	2,5	4,8
Zucker	4,3	4,3	4,3	5,2	4,0
Asche	0,62	0,9	0,7	0,8	0,7
Spec. Gew.		1,0262.			

Analysen von morgens und abends gemolkener Milch in den verschiedenen Monaten Jahres: Voelcker, *J.* 1875, 874; Milchergiebigkeit bei Kühen verschiedenen Schlages: …ischmann, *J. Th.* 1880, 217. Reaktionen der gekochten und ungekochten Milch: …old, *J. Th.* 1881, 167. Nach Vieth hat die Milch ein spec. Gew. = 1,031 enthält 2,8—4,5% Fett (*J.* 1877, 1185). Die 3,5% Milchfett bestehen nach Wyn- aus 1,477 Oleïn, —1,750 Palmitin und Stearin, —0,27 Butyrin, —0,003% Caproïn und …rylin. Die 0,7% Asche setzen sich zusammen aus: K_2O — 0,1228; Na_2O — 0,0868; …O — 0,1608; Fe_2O_3 — 0,0005; P_2O_5 — 0,1922; Cl — 0,1146; MgO — 0,0243. — …ncki (*B.* 8, 1048) fand in der Milch 3,5% Caseïn. Bleibt Milch sich selbst überlassen, gerinnt sie, d. h. es wird das Caseïn ausgefällt. Die Gerinnung beruht auf der Ent-…hung von Milchsäure aus Milchzucker. Wird der Milchzucker aus der Milch entfernt, wird die Gerinnung verhindert (Al. Schmidt, *J. Th.* 1874, 157). — Das Caseïn wird durch die Schleimhaut des vierten Kälbermagens ausgefällt (Käsebereitung) und zwar durch ein in der Haut befindliches Ferment (Lab) (Hammarsten, *J. Th.* 1872, 119; Al. Schmidt, *J.* 1874, 159). Man erhält das Ferment durch Behandeln der Schleimhaut eines Labmagens mit 150—200 ccm angesäuertem Wasser (0,1—0,2% HCl enthaltend). Es geht hierbei auch das Pepsin der Schleimhaut in Lösung, aber durch partielles Fällen mit $MgCO_3$ oder Bleizuckerlösung kann das Pepsin zunächst niedergeschlagen werden (Hammarsten). Auch durch Glycerin kann das Ferment ausgezogen und durch Alkohol gefällt werden (Hammarsten, *J. Th.* 1877, 165; vrgl. Wittich, *J. pr.* [2] 2, 139). 1 Thl. von diesem Ferment („Lab") vermag 400000—800000 Thle. Caseïn zu koaguliren. Das „reine Lab" giebt mit Salpetersäure nicht die Xanthoproteïnreaktion; seine Lösung in Wasser gerinnt nicht beim Erhitzen und wird nicht gefällt durch Alkohol oder Bleiessig. Im unreinen Zustande wird aber das Ferment durch Alkohol und Bleisalze gefällt. Es diffundirt nicht durch Pergamentpapier und wirkt nicht verdauend auf Eiweifs (Unterschied von Pepsin). Von festen Alkalien wird es sehr leicht zersetzt. Es vermag nicht Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln. Für die Fällung von Caseïn durch Lab ist die Gegenwart gewisser Salze nothwendig, wie Calciumphosphat (Hammarsten, *J. Th.* 1874, 135). Doch kann hierbei die Phosphorsäure auch durch CO_2 und H_2SO_4, der Kalk durch MgO oder BaO ersetzt werden (Lundberg, *J. Th.* 1876, 11). Sehr günstig wirkt auf die Labgerinnung $CaCl_2$ (Hammarsten, *J. Th.* 1877, 166). Die Fällung durch Lab ist nicht charakteristisch für das Caseïn. Auch Alkalialbuminatlösungen, denen Milchzucker zugesetzt ist, gerinnen durch Lab. Doch fand Hammarsten, dass das reine Labferment diese Gerinnung nicht bewirkt (*J. Th.* 1872, 123). Das Caseïn kann auch durch Hitze gefällt werden, nur muss dazu die (reine) Caseïnlösung oder auch die Milch auf 130 bis 150° erhitzt werden (Hammarsten, *J. Th.* 1874, 154).

Bei der Gerinnung des Caseïns durch Lab fällt „reiner Käse" fast unlöslich nieder; im Filtrat bleibt, in sehr geringer Menge, das peptonähnliche Molkeneiweifs. Zur Trennung beider fällt man eine calciumphosphathaltige Lösung von Caseïn (oder eine Lösung von Caseïn in Na_2HPO_4 oder in möglichst wenig Alkali) mit Lab, erhitzt

wieder durch Essigsäure gefällt. Das mit Wasser gewaschene
Alkohol (von 97%) fein zerrieben, abfiltrirt und mit Aether ge
J. Th. 1877, 159). Zusammensetzung: C = 53,0; H = 7,1; N =
1881, 15).

Das gereinigte Caseïn ist ein schneeweißes, absolut aschefı
stark blaues Lackmuspapier, löst sich aber nur spurenweise i
Alkalien und in Wasser, dem Calciumcarbonat zugesetzt ist.
durch Säuren und durch Lab gefällt. In Gegenwart von Salz
Natriumacetat) ist die Fällung durch Säuren keine vollständige
1876, 115) besteht reines Caseïn aus C = 53,6%; H = 7,4%

Nach DANILEWSKY und RADENHAUSEN (*Ж.* 13, 97; *J. Th.* 18
reiche Proteïnkörper in der Milch. Fällt man Milch mit Säure (od
Caseïn niedergeschlagen, welches die Butterkügelchen mit eins
das Nucleïn der Butterkügelchen beigemengt enthält. Das Caseïn
innigen Gemenge von Caseoprotalbin und Caseoalbumin. Im Filt
den Molken — sind, neben einer kleinen Menge Orroproteïn, noch
Pepton und Pseudopepton enthalten.

a. **Caseïn.** *Darstellung.* Man fällt Milch durch Essigsäure, ve
gewaschenen Niederschlag in sehr verdünntem Ammoniak und filtri
und Fett ab. Die Flüssigkeit wird wiederholt filtrirt, bis sie klar dur
Salzsäure gefällt. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser, Alko
reine Caseïn röthet Lackmuspapier. Es löst sich leicht in Alk
In Säuren (von 0,01%) löst es sich zur trüben Lösung. In W
unlöslich. In Alkalisalzen mit alkalischer Reaktion löst es sich
Behandeln mit kochendem Alkohol (von 50%) in Caseoprotalbin
1,1—1,2% Schwefel und liefert beim Kochen mit 2procentiger Na
Schwefelmetalle. Aschehaltig; die Asche hält Phosphorsäure un
Wird von Pankreatin und etwas Alkali leicht und vollständig p

b. **Caseoprotalbin.** Das „Caseïn" besteht bis zu $^1/_3$ aus Ca
diesen Körper durch Auskochen des „Caseïns" mit Alkohol (von
kühlen der Lösung. Caseoprotalbin scheidet sich dann in schne
ist unlöslich in Wasser, löst sich aber vollständig und mit sau
von 45—55%. Auch das feste Caseoprotalbin röthet stark Lac
lisirt, ganz wie das Caseïn, eine ansehnliche Menge Alkali. Es ist
Schwefel; beim Kochen mit Natronlauge (von 2%) und etwas PbO
metall. Es löst sich leicht und vollständig in Alkalien (von 0,
und alkalisch reagirenden Alkalisalzen. Es kann sehr leicht, s

1,2 % Schwefel; liefert beim Kochen mit Natronlauge und PbO leicht Schwefel-ll. — Bleibt Caseoalbumin längere Zeit mit 1 proc. Natronlauge stehen, so geht es, r Verlust von Phosphorsäure und Kalk, in Caseoprotalbin über und umgekehrt kann oprotalbin, durch Lösen in Kalkwasser und Fällen mit Phosphorsäure, in Caseoalbumin wandelt werden. Bei der Labgerinnung wird Caseoalbumin abgeschieden und zwar hliefslich auf Kosten des Caseoprotalbins, das hierbei Phosphorsäure und Kalk aufnt. Lab wirkt nur auf Caseoprotalbin.

Bleibt Eieralbumin so lange mit Natron in Berührung, bis ein Theil desselben in albin umgewandelt ist, so wird aus der Lösung durch Essigsäure ein Körper gefällt, sich ganz wie „Caseïn" verhält, nur enthält dieses „künstliche Caseïn" etwas mehr wefel als das Milchcaseïn (DANILEWSKY, Ж. 12, 170).

d. **Orroproteïn.** Findet sich in sehr kleiner Menge in den Molken. — Zu seiner stellung wird Milch mit Phosphorsäure gefällt und das Filtrat mit Kalk bis zur deutlich lischen Reaktion versetzt. Den mit Wasser gewaschenen Kalkniederschlag behandelt man Natronlauge (von 0,1 %), welche mit $^1/_6$—$^1/_7$ Vol. Alkohol versetzt ist. Den alkalischen zug versetzt man mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion, verdunstet die Lösung bis $^1/_4$—$^1/_5$ des Volumens, giebt dann noch Essigsäure hinzu und fällt mit Alkohol. Der Niederag wird mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen. — Orroproteïn röthet nicht Lacks und löst sich nicht in kochendem Alkohol. Giebt nur eine schwache Xanthoproteïnktion. Hält 0,6 % Asche (mit Phosphorsäure, Kalk und sehr wenig Eisen) und 1,0 % wefel. Scheidet beim Kochen mit Natronlauge (von 2 %) kein Schwefelmetall ab. rhält sich im allgemeinen ähnlich wie Chondrin.

COMMAILLE und MILLON (*Z.* 1865, 641) haben folgende Caseïnsalze dargestellt, zu lchen sie aus Milch, durch Essigsäure, gefälltes Caseïn benutzten. Sie halten dasselbe schwefelfrei und geben ihm die Formel (Cas =) $C_{108}H_{194}N_{28}O_{29}$. — Cas.2MgO + $4H_2O$. *rstellung.* Durch Zusammenreiben von Caseïn mit MgO und Wasser und Fällen der Lösung Alkohol. — Cas.5CaO + $4H_2O$. — Cas.BaO + $4H_2O$. — Cas.2ZnO + $7K_2O$. *Darstellung.* rch Auflösen von ZnO in einer Lösung von Caseïn in Kali und Fällen mit Alkohol. — Cas. uO.$2NH_3$ + H_2O. — Cas.2CuO.$5Na_2O$. Eine Lösung von Caseïn in Natron löst $Cu(OH)_2$ mit letter Farbe; absoluter Alkohol fällt aus der Lösung das Doppelsalz. — Cas.CuO.$6K_2O$. — .2MgO.CuO. — Cas.3CuO.6CaO. — Cas.3CuO.4BaO + $7H_2O$. — Cas.Ag_2O. Unlöslich in sser, leicht löslich in NH_3.

Mit Säuren haben COMMAILLE und MILLON (*Z.* 1865, 415) folgende Verbindungen darsellt, durch Eingiefsen einer alkalischen Caseïnlösung in überschüssige verdünnte Säure. — .2HCl. — Cas.$PtCl_4$. — Cas.2HCl.$PtCl_4$. — Cas.N_2O_5 + $8H_2O$. — Cas.H_2SO_4 + $3H_2O$. — .SO_3.2HCl.$PtCl_4$ + $4H_2O$. — Cas.P_2O_5 + $4H_2O$. — Cas.As_2O_5 + $8H_2O$. Cas.CrO_3 + $8H_2O$. Oxalat. Cas.C_2O_3 + $5H_2O$.

$C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$.2HCy.$PtCy_2$ (SCHWARZENBACH, *A.* 133, 190; vrgl. dagegen: DIAKONOW, 1868, 68).

Käse. Als Käse bezeichnet man ein Fäulnissprodukt des Caseïns. Das Caseïn wird rch Säure (freiwillige Säuerung der Milch) oder durch Lab abgeschieden. Je nachdem n abgerahmte oder nicht abgerahmte Milch anwendet, erhält man „mageren" oder tten" Käse. Das geronnene Caseïn wird möglichst gut abgepresst, in Formen gebracht d nach dem Einsalzen zum „Reifen" hingestellt. Das mit Lab gefällte Caseïn „reift" gsamer als das durch Säure gefällte Caseïn. Die vom Caseïn abgepresste Flüssigkeit ifst Molke. Sie dient, unter anderem, zur Darstellung von Milchzucker. — Beim Reifen s Roquefortkäses (dem verschimmeltes Brot zugesetzt wird) entweicht zunächst Wasser d dann tritt eine Zersetzung (Fäulniss) der Albuminate ein. Eine Umwandlung der buminate in Fett findet hierbei nicht statt (SIEBER, *J. pr.* [2] 21, 218; O. KELLNER, *Th.* 1880, 43).

Milch verschiedener Abstammung. Frauenmilch. Analysen: 1) GERBER, *J.* . 1875, 315; 2) CHRISTEN, *J. Th.* 1877, 171; 3) MARCHAND, *J. Th.* 1879, 133.

	1.							2.	3.
ec. Gew.	1,027	1,031	1,029	1,028	1,031	1,0215	Mittel		
ge n. d. Geburt	50	74	77	48	60	170			
asser	88,0	86,2	84,9	86,6	87,6	93,2	89,1	87,2	87,3
buminate	1,6	2,8	2,7	2,0	2,0	1,1	1,8	1,9	1,7
icker	7,0	6,0	6,4	6,5	6,3	3,5	5,4	6,0	7,1
tt	2,9	4,5	5,2	4,6	3,4	2,2	3,3	4,3	3,7
lze	0,3	0,4	0,8	0,2	0,7	0,1	0,4	0,3	0,2

BIEDERT (*J. Th.* 1874, 164) fand in der Frauenmilch: 1,5—2,4 % Caseïn und 3,8 bis

4,4 % Fett; NENCKI (*B.* 8, 1047) fand 2,5 % Caseïr Caseïn. Das Caseïn der Frauenmilch hält C = ist also kohlenstoffreicher als Kuhcaseïn (MAKRI Säuren und Salzen leichter löslich als Kuhcaseïn; Es enthält, außer Caseoprotalbin und Caseoalbmi albroseïn (DANILEWSKY, *Ж.* 12, 171).

Schafmilch. Enthält mehr Trockensubstan Das Fett der Schafmilch hält 85,85—85,90 % nicl säuren (WEISKE, KENNEPOHL, *J. Th.* 1881, 188). — S Fett 2,16—12,78 %; Caseïn 4,31—6,58 %; Milch (VÖLKER, *J. Th.* 1881, 168).

Stutenmilch. Analysen: 1) SCHRODT, *J. T Th.* 1878, 152 (tatarische Stuten); 3) CAMERON,

	1.
Wasser	91,15
Caseïn	1,5
Fett	1,3
Zucker	5,75
Salze	0,37

Das Stutencaseïn ist mit dem Frauencaseïn aber, in seinem chemischen Verhalten, sehr nahe

Zusammensetzung der Milch von Schwein Ziegen: 1. BOWREY, *J.* 1877, 1185; 2. VÖLKER,

	Schwein
Wasser . .	81,76
Fett . . .	5,83
Albuminate .	6,18
Zucker . .	5,34
Salze . . .	0,9

2. **Pflanzencaseïn.** Zu den Pflanzencaseïnen und Glutencaseïn. Diese Proteïnstoffe sind hö leicht aber in sehr verdünnter Kalilauge und in werden aus diesen Lösungen durch Säuren und Sie enthalten stets Phosphorsäure und untersche dadurch, daſs sie beim Kochen mit verdünnter S aminsäure, aber weniger als die Kleberproteïnstoffe globulin S. 2085.)

Erbsen-„Legumin" liefert beim Erhitzen mit säure, Oxalsäure, Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ (beso viel Glukoproteïne $C_nH_{2n}N_2O_4$ (besonders $C_7H_{14}N$

a. Legumin. *Vorkommen.* In den Legumi die zerkleinerten und mit Wasser angerührten Samen (I bis die Lösung, nach heftigem Schütteln, bleibend alk möglichst abklären und versetzt sie dann mit sehr ve schlag entsteht, den man durch Decantation mit Wasse einander mit Alkohol von 50—60 % und dann mit wäscht. Der Niederschlag wird endlich mit Aether u und über Schwefelsäure getrocknet. — Löst sich lang 0,1—0,2 %. Die Lösung, mit 1—2 Tropfen Kupfer lösung versetzt, giebt eine klare, violette oder viol ist eine brüchige oder pulverig-körnige Masse. Spec. Löst sich in beträchtlicher Quantität, doch stets tr Löst sich etwas in verdünnter Salzsäure und Essig Verliert beim Kochen mit Wasser die Löslichkeit wiederholtes Lösen und Fällen nicht phosphorfrei mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und braunrothe Lösung. Beim Kochen mit verdünnter S wenig Glutaminsäure und viel Asparaginsäure.

	Legumin aus Erbsen, Linsen, Wicken	Bohnen	Hafer
C	51,5	51,5	51,6
H	7,0	7,0	7,5
N	16,8	14,7	17,2
S	0,40	0,45	0,8

Legumin aus Hafer verhält sich ganz wie das Legumin aus Leguminosen. Beim ꞉hen mit Wasser löst es sich nicht, quillt aber darin stark auf (KREUSLER, s. *Ritt-sen*, Eiweifskörper). Das „Legumin" aus Erbsen und Saubohnen enthält offenbar glutin beigemengt (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 225).

Conglutin. *Vorkommen.* In Lupinen und Mandeln, Pfirsichkernen; auch in sen und Saubohnen. Im Rettigsamen (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 272). — Kann aus ndeln durch reines Wasser, aus den Lupinen nur durch kalihaltiges Wasser ausgezogen len. Die Lösungen werden mit Essigsäure gefällt. — Ist frisch gefällt dichter und riger als Legumin. Das durch Alkohol entwässerte Conglutin ist fast körnig. In sser wenig, aber doch leichter löslich als Legumin. Sehr leicht löslich in alkalihaltigem sser; ziemlich löslich in verdünnter Salzsäure oder Essigsäure und daraus beim Neutrali-n fällbar. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Leucin, Tyrosin und imal mehr Glutaminsäure als Asparaginsäure. Lässt sich nicht phosphorsäurefrei stellen.

onglutin aus süfsen Mandeln		bitteren Mandeln	gelben Lupinen	blauen Lupinen
C	50,2	50,6	50,8	50,6
H	6,8	6,9	6,9	7,0
N	18,4	18,0	18,4	16,7
S	0,5	0,4	0,9	0,5

Conglutin aus Lupinen ist identisch mit dem aus Erdnüssen. Davon verschieden aber das Conglutin aus Mandeln, Haselnüssen und Pfirsichkernen (RITTHAUSEN, *J. pr.* 24, 223). Das Conglutin aus Mandeln u. s. w. wird aus der Lösung in NaCl durch sser nicht gefällt, wohl aber jenes aus Lupinen.

Glutencaseïn. *Vorkommen.* Hauptsächlich in den Gräsern. — *Darstellung.* Man t Weizenmehl mit Wasser zum Teig an, wäscht die beigemengte Stärke aus, löst den zurück-enden Kleber in kalihaltigem Wasser und fällt die Lösung mit Essigsäure. Der Niederschlag l erst mit Alkohol von 60—70%, dann mit Alkohol von 80—85% kalt extrahirt, hierauf 3—6° in Kalilösung (von 0,2%) gelöst und mit Essigsäure niedergeschlagen. Das gefällte encaseïn wird durch Decantation mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol von 70% bei -40° extrahirt und endlich mit absolutem Alkohol, Aether und wieder mit Alkohol behandelt über Schwefelsäure getrocknet. — Frisch gefälltes Glutencaseïn (aus Weizen) bildet weifse, käsig-schleimige Flocken; nach dem Trocknen ist es eine erdige, nicht horn-ge Masse. Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in kaltem, wässrigem Weingeist in Essigsäure. Quillt in Essigsäure zu einer durchsichtigen, steifen Gallerte auf. genglutencaseïn ist in sehr verdünnter Essigsäure leichter löslich als Weizengluten-ïn. Beide Glutencaseïne lösen sich vollständig in kalihaltigem Wasser; NH_3 löst genglutencaseïn völlig, Weizenglutencaseïn aber nur theilweise. Liefert beim Kochen verdünnter Schwefelsäure viel Glutaminsäure und nur sehr wenig Asparaginsäure.

Glutencaseïn aus Weizen		Spelz	Buchweizen
C	52,9	51,0	50,2
H	7,0	6,7	6,8
N	17,1	17,3	17,4
S	1,9	0,9	1,5

Zusammensetzung der Proteïnstoffe aus Haselnüssen, Wallnüssen, Candlnuts Aleurites triloba): RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 257.

myloïde Substanz. Findet sich nur in pathologischen Fällen (in degenerirter Milz u. s. w.) CHOW, *J.* 1859, 615; C. SCHMIDT, *A.* 110, 250). — *Darstellung.* Zerkleinerte, von legeweben befreite, degenerirte Leber wird mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt, dann salzsaurer Pepsinlösung gelöst, die Lösung verdunstet und der Rückstand mit Baryt behandelt bei bleibt die amyloïde Substanz ungelöst (RUDNEW, KÜHNE, *J. Th.* 1873, 31). — Wird

durch Jod violett, durch Jod und Schwefelsäure
setzung der Albuminate. Liefert beim Kochen r
Tyrosin, aber weder Glutaminsäure noch Aspara

5. Globuline. Als Globuline bezeichnet HOPPE-
S. 75) Albuminate, die in verdünnten Lösungen
sind und daraus durch Wasser gefällt werden. E
bei Gegenwart von Säuren und Alkalien, verlier
wandeln sich in Körper um, welche ganz den k

Thierische Globuline (WEYL, *H.* 1, 72).
— *Darstellung.* Das Gelbe des Eies wird mit Ae
lösung (von 10 %) ausgezogen und die Lösung mit W
durch wiederholtes Lösen in Kochsalzlösung und Fä
lösung von jeder Concentration. Die Lösung
bei 75° (70—80°); eine Lösung in Kali koaguli
in einprocentiger Sodalösung; die Lösung wird
licher durch CO_2 gefällt. — Platincyanürdoppel
144, 64.

Dem Vitellin sehr ähnliche Körper sind im C
in der Krystalllinse des Rindes (HOPPE; LAPTS
worden.

Verbindung $C_5H_{15}NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildun*
Vitellin mit einer wässrigen Lösung von 100 Th
Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiße
Aether. Schmilzt beim Erhitzen zu einer roth
HCl. Wird nicht gefällt durch $PtCl_4$, Phosph
und $HgCl_2$; wird gefällt durch Quecksilberoxy

Wie es scheint entsteht derselbe Körper, ne
von Albuminaten mit verd. Salz- oder Schwefel
ähnlicher Körper ist von STAEDELER und FRE
Leberatrophie, beobachtet worden.

2. **Myosin** (Muskelfibrin). *Vorkommen*
Todtenstarre geronnenen Muskelbündelinhaltes (
mehrstündigem Stehen einer Lösung von Synt
180). — *Darstellung.* Die zerkleinerten, mit Wass
mit einer Salmiaklösung (von 10—20%) ausgezogen
Kochsalz gefällt (DANILEWSKY, *H.* 5, 158). — Man
gerührte Muskelmasse in zwei gleiche Theile, verse
Salzsäure bis die Lösung (mit Tropäolin 00) eine d
andere Theil Muskelmasse hinzugefügt, die Masse
Soda oder Kalkwasser gefällt (DANILEWSKY). — V
618. — Unlöslich in Wasser und in gesättigter
Kochsalzlösung und noch leichter in Salmiaklösu
löslich in schwacher Salzsäure (4 ccm rauchende
Alkalien oder Erden fällbar. Die gesättigte L
bei 55—60°. Wird aus seinen Lösungen durch Wa
Das durch Erhitzen seiner Lösung (in NH_4Cl
mit Säuren, aber nicht mit Alkalien. Es wird
vollständig, von alkalischer Trypsinlösung lang
Lösung des Myosins in salzsäurehaltigem Wass
Mengen Säure bewirken aber rasch Umwandlu
zeitigem Erwärmen auf 55°. Durch Erhitzen o
Myosin unlöslich in NaCl und NH_4Cl. Myosin
des Myosins (durch heißes Wasser) verliert das

3. **Serumglobulin** (Paraglobulin, fibrino
Findet sich, neben Albumin, im Blutserum u
1869, 802). Von den 5,82% Gesammteiweiss d
aus Paraglobulin (SALVIOLI, *J. Th.* 1881, 152). Zu
(SENATOR, *J. Th.* 1874, 203; FÜHRY, *J. Th.* 18
Darstellung. Man vermischt Rinderblutserum mit
säure bis zur neutaler Reaktion hinzu und leitet C
in 10proc. Kochsalzlösung und Fällen mit Wasser
Serumglobulin ist, dass es aus dem, mit dem 10—

)$_2$ gefällt wird, namentlich auf Zusatz von etwas Essigsäure. Unlöslich in Wasser, lös-
10proc. Kochsalzlösung. Wird aus dieser Lösung durch Wasser, CO_2 und NaCl
)llständig gefällt (EICHWALD; HAMMARSTEN, *J. Th.* 1876, 16). Löslich in sehr
kalilösung. Eine mit möglichst wenig Kali bereitete Lösung wird schon durch
'% NaCl gefällt; der Niederschlag löst sich im kleinsten Ueberschusse des Alkalis,
h in überschüssigem Kochsalz (HAMMARSTEN). Die Lösung des Serumglobulins
)c. Kochsalzlösung koagulirt bei 75° (WEYL). Durch festes Magnesiumsulfat
rumglobulin völlig niedergeschlagen (Trennung des Serumglobulins vom Serum-
(HAMMARSTEN, *J. Th.* 1878, 2). Drehungsvermögen der Lösungen in NaCl oder
mit 1,7—3,9% Paraglobulin) = — 47,8° (FRÉDÉRICQ, *J. Th.* 1880, 171). Mit Wasser
Zeit in Berührung, geht Serumglobulin in ein unlösliches Albuminat über. Zu-
etzung (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1880, 15) (Mittel): C = 52,71%; H = 7,01%;
,85%; S = 1,11%.
nzenglobuline (WEYL). Die Pflanzenglobuline verhalten sich ganz wie die
en Globuline. Sie lösen sich in 10proc. Kochsalzlösung und werden daraus durch
und CO_2 (unvollständig) gefällt. Sie werden gefällt durch HNO_3, Essigsäure, Essig-
d NaCl u. s. w. Sie zeigen die gewöhnlichen Proteïnreaktionen (mit conc. HNO_3,
d $CuSO_4$) und werden aus ihren neutralen oder schwachsauren Lösungen durch
gefällt. Längere Zeit mit Wasser in Berührung, rascher in Gegenwart von Säuren
alien, verlieren sie die Löslichkeit in NaCl u. s. w.

ellin. *Vorkommen.* Neben Myosin im Hafer, Mais, Erbsen, süſsen Mandeln,
Senf. — Verhält sich ganz wie das Vitellin aus Eigelb. Die Lösung in 10proc.
lösung gerinnt bei 75°.
len Paranüssen ist krystallisirtes Vitellin enthalten (s. krystallisirte Albuminate).
Kürbissamen enthalten, neben wenig Myosin, viel Vitellin (BARBIERI, *J. pr.*
02). Zu seiner Darstellung werden die Kürbissamen mit 10proc. Kochsalzlösung
und aus der Lösung durch festes Steinsalz Myosin gefällt. Das Filtrat scheidet
tz von kohlensäurehaltigem Wasser Vitellin ab. Dieses wird mit verd. Alkohol,
Alkohol, Aether und endlich mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Vitellin
ch durch Extrahiren der Kürbissamen mit Kalilösung (von 0,1%) und Fällen der
mit Essigsäure gewonnen werden. Es enthält im Mittel C = 51,3%; H = 7,5%;
)%; S = 0,5%.

osin. *Vorkommen.* Siehe Vitellin; der weiſse Senfsamen ist besonders reich
in (WEYL). In den Kürbissamen (BARBIERI, *J. pr.* [2] 18, 108). In den Kar-
efindet sich ein Globulin, das sich ganz wie Myosin verhält und 14,2% Stickstoff
(ZÖLLER, *B.* 14, 1064). — *Darstellung.* Man zieht den Senfsamen u. s. w. mit
Kochsalzlösung aus, neutralisirt die Lösung mit Soda, filtrirt und fällt im Filtrat durch
chsalz das Myosin (WEYL). — Die Lösung des Myosins in 10proc. Kochsalzlösung
; bei 55—60° (W.).
Weizen findet sich ebenfalls Pflanzenmyosin (WEYL). Dasselbe kann durch 15proc.
lösung, durch Sodalösung oder Salzsäure (von 0,1%) ausgezogen werden (WEYL,
F, *B.* 13, 368). Aus einem solchen extrahirten Weizen kann kein „Kleber" darge-
rden. WEYL und BISCHOFF vermuthen, dass die Kleberbildung durch ein im Mehl
nes Ferment, unter Beihülfe von Wasser, erfolgt.
h WEYL enthalten die frischen Pflanzensamen kein Albuminat (Caseïn), sondern
)uline, welche mit Wasser, Alkalien oder Säuren in Berührung in Albuminate
er in koagulirtes Albumin übergehen. Die von RITTHAUSEN (S. 2082) dargestellten
caseïne (Legumin u. s. w.) sind Zersetzungsprodukte der Globuline. Diese An-
cheint unbegründet, da BARBIERI (*J. pr.* [2] 18, 102) aus den Kürbissamen, so-
rch NaCl, als auch nach dem Verfahren von RITTHAUSEN (Extraktion mit kali-
Wasser) genau dieselben Körper erhalten hat (vrgl. RITTHAUSEN, *J.* 1877, 912).

tallisirte Proteïnstoffe.

teïnstoffe des Thierreiches (Blutfarbstoffe). **Oxyhämoglobin** (Blut-
le). *Vorkommen.* Findet sich im arteriellen Blute der Thiere. Bei der
ng des Blutes durch die Organe der Thiere verliert das Oxyhämoglobin einen
nes Sauerstoffes und geht dadurch theilweise in Hämoglobin über. Dieses findet
er im venösen Blute und ertheilt demselben eine dunklere Farbe, als sie das
Blut besitzt. Das Hämoglobin nimmt direkt (aus der Luft) Sauerstoff auf und geht
ı Oxyhämoglobin über. Das Oxyhämoglobin verschiedener Thiere hat zwar das-
ssehen, unterscheidet sich aber durch Krystallform, Löslichkeit und Zusammen-
Oxyhämoglobin findet sich nicht nur im Blute aller Wirbelthiere (HOPPE, *J.*
3), sondern auch in Regenwürmern und Insektenlarven (Chironomus plumosus)

(ROLLET, *J.* 1862, 537) und in den Muskeln niedere
KESTER, *J. Th.* 1871, 56; 1872, 50). — Darstellung u
verschiedenen Thieren: PREYER, *J. Th.* 1871, 57, 6
frisches Blut durch 10—15 Minuten langes Schlagen mit
und versetzt das Filtrat mit dem 5—10fachen Volumen
salzlösung, 9 Vol. Wasser). Die Blutkörperchen senken
abgiefsen. Durch Centrifugiren wird die Senkung der Bl
sie mit der angegebenen Kochsalzlösung (1 : 9) bei 0° u
bei 0° in einen Kolben, giebt überschüssigen kalten Aet
nimmt aus den Blutkörperchen Cholesterin u. s. w. auf. D
Lösung bei 0° möglichst rasch filtrirt und das Filtrat m
abgekühlt ist, vermischt. Nach mehrstündigem Stehen be
schiedenen Krystalle ab, löst sie rach in nicht zu viel W
giebt abgekühlten Alkohol hinzu und lässt unter 0°
Fällen durch Alkohol und Abkühlen wird einige Male
Hellrothe Krystalle. Weitaus am häufigsten gehö
Systeme an. Selbst die Tetraëder des am leichteste
blutes gehören diesem Systeme an. Nur das Blut d
hexagonale Krystalle. Alle Krystalle sind doppelbre
Kaninchen, Schafe und besonders das Blut der Rin
schwer und häufig nur nach eingetretener Fäulnis
(Hunde: 3—4%; Meerschweinchen: 7%; Eichhörnch
Trocknen über Schwefelsäure, unter 0° und im Vacu
getrockneten Krystalle bleiben dann bei 100° unverä
der frisch ausgeschiedenen Krystalle in Wasser von
derselben zersetzt, unter Bildung von Methämoglob
bleibt. Die Löslichkeit der Blutkrystalle ist eine ve
sich sehr schwer die Krystalle aus dem Blute der Ei
Ratten, schwer die Krystalle der Hunde, Katzen, le
Pferde, Fische, sehr leicht die Krystalle aus dem Blute
Rinder. Aufser in Wasser lösen sich die Blutkrysta
Lösungen von gallensauren Salzen. — Alle Oxyhämogl
selbe Absorptionsspektrum. Dasselbe besteht aus zw
Linien D und E und ist noch bei sehr grofser V
1862, 536). Eine Lösung, welche $^1/_{20}$ mg Oxyhämogl
10 cm dicker Schicht die Streifen (HOPPE). Aufse
sorptionsband auf (SORET, *J. Th.* 1876, 113). Dur
das Spektrum des Hämoglobins (s. d.). Beobachtun
HOPPE, *Z.* 1865, 214; vrgl. STOKES, *Z.* 1865, 43. —
Zusatz von Alkalien oder $(NH_4)_2S$: VOGEL, *B.* 9, 58

Zusammensetzung der Blutkrystalle: HOPPE: 1,
5 — *H.* 2, 150.

	1. Hund	2. Gans	3. Meerschwe
C	53,85	54,26	54,12
H	7,32	7,10	7,36
N	16,17	16,21	16,78
S	0,39	0,54	0,58
Fe	0,43	0,43	0,48

In der Asche der Krystalle aus Gänseblut ist Pho
scheinlich infolge einer Beimengung des Oxyhämogl

Oxyhämoglobin ist sehr leicht zersetzbar; schon
verliert es seine Löslichkeit in Wasser (LEHMAN
gerinnt beim Erhitzen. In sehr verdünnten Alkal
Oxyhämoglobin leicht auf und kann bei 0° durch
Auch Alkohol bewirkt eine Fällung, doch tritt se
organische Säuren schlagen das Oxyhämoglobin nicl
jedoch unter Zersetzung. In neutralen Salzen (N
globin, während es bei seiner Darstellung (s. oben) du
daher anzunehmen, dass das Oxyhämoglobin in den
sonderen Verbindung enthalten ist und erst durch B
und Aether in Freiheit gesetzt wird. — Das erste Umw
ist Methämoglobin. Dieser Körper entsteht sowohl

B. Nitrite — STOKES, *J.* 1868, 823), als auch von verdünnten Säuren und Erhitzen von Oxyhämoglobin mit Wasser. Wässrige Wasserstoffsuper- wird von Oxyhämoglobin in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, ohne dass das bin hierbei verändert wird (SCHÖNBEIN, *J.* 1863, 639). — Reduktionsmittel monium, weinsaures Zinnoxydulnatron, Natriumamalgam, Zink- oder Eisen- iren das Oxyhämoglobin zu Hämoglobin. Durch Evacuiren oder Einführen Vasserstoff beladenen Palladiumbleches in eine verdünnte Oxyhämoglobin- eht Methämoglobin (HOPPE, *H.* 2, 150). Auch durch (1 procentige) wässrige on Pyrogallol, Brenzkatechin und Hydrochinon wird Oxyhämoglobin zu Met- reducirt (WEYL, ANREP, *B.* 13, 1295). Freier Schwefelwasserstoff yhämoglobin in Schwefelmethämoglobin um. — Oxyhämoglobin bildet mit eine sehr lockere Verbindung, die von Wasserstoffhyperoxyd in Cyanhämatin uminat zerlegt wird (HOPPE's *Physiol. Chem.*, S. 384). Die Verbindung zersetzt rystallisiren und Umkrystallisiren und zeigt das gleiche Absorptionsspektrum oglobin. KCN und $Hg(CN)_2$ sind ohne Wirkung auf Oxyhämoglobin (vrgl. 1867, 803; SCHÖNBEIN, *J.* 1867, 807). Ein Theil des im Oxyhämoglobin ent- uerstoffes kann durch Evacuiren oder durch Einleiten fremder Gase ausge- len. Es wird hierbei Methämoglobin gebildet, doch tritt zugleich stets theil- weitere Zersetzung ein. Das freie Oxyhämoglobin verliert beim Evacuiren uerstoff als die Blutkörperchen. 100 g trocknes Oxyhämoglobin können 167,4 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm verlieren. Diese Menge wird durch uiren einer wässrigen Oxyhämoglobinlösung selten erreicht, wohl aber durch on Blut mit CO und Evacuiren (HÜFNER, *H.* 1, 317 und 386). Leitet man $_2H_2$) in Oxyhämoglobinlösung so wird nicht nur der Sauerstoff ausgetrieben, treten auch die Gase, an Stelle des Sauerstoffes, in chemische Verbindung moglobin. — Nach STRUVE (*B.* 14, 930) sind die Blutkrystalle nur durch die on wenig Blutfarbstoff gefärbt. Führt man sie, durch Behandeln mit Alkohol, öslichen Zustand über, so kann ihnen der Farbstoff durch alkoholisches entzogen werden. Auch bei der Hämatinbildung (mit NaCl und Essigsäure) e entfärbten Blutkrystalle betheiligt.

itative Bestimmung des Oxyhämoglobins. 1. Colorimetrisch, indem xyhämoglobinlösung so lange mit Wasser verdünnt, bis sie — vor den Spalt ralapparates gebracht — Grün im Spektrum erscheinen lässt (PREYER, *A.* gl. QUINCKE, *J. Th.* 1872, 51; RAJEWSKY, *J. Th.* 1875, 89; MALASSEZ, *J. Th.* HAYEM, *J. Th.* 1877, 108).

uer ist die Bestimmung durch quantitative Spektralanalyse. (VIERORDT: Die Spektralanalyse, Tübingen 1876; WISKEMANN, *J. Th.* 1876, 89; KORNILOW, 90).

HANT (*J. Th.* 1872, 55) schüttelt entgastes Blut mit Kohlenoxyd und misst les unabsorbirten Kohlenoxyds.

QUAUD titrirt das Blut mit hydroschwefligsaurem Natrium (*J. Th.* 1873, 76). itige Bestimmung von Hämoglobin und Oxyhämoglobin durch quantitative lyse: HÜFNER, *H.* 3, 1.

moglobingehalt im Blute des Menschen ist ziemlich derselbe, wie jener im eisten Säugethiere. Er beträgt etwa 13,45% bei Männern und 12,17% bei CQUEREL, RODIER). Auch bei den anderen Säugethieren ist das Blut der reicher an Hämoglobin, wie jenes der Weibchen. Ebenso ist bei Neuge- Blut erheblich hämoglobinreicher als bei älteren Individuen. — Hämoglobin- Blutes verschiedener Thiere: KORNILOW.

moglobin. *Vorkommen.* Findet sich zuweilen in pathologischen Cystenge- in Ovarialgeschwülsten, Struma, in alten Extravasaten im Bindegewebe u. s. w. *ys. Chem.* S. 391). — *Bildung.* Bei der spontanen Zersetzung von Oxyhämoglobin r, Alkalien, Säuren und bei der Zersetzung desselben an der Luft (HOPPE, *Z.* Bei der Oxydation von Hämoglobin durch $KMnO_4$, $KClO_3$, NaClO und Nitrite , *J. Th.* 1876, 86); aher auch in den rothen Blutkörperchen beim Ein- Isoamylnitrit. Am besten eignet sich zur Oxydation eine Lösung von Jod in AND, *J. Th.* 1879, 96). Bei der Reduktion von Oxyhämoglobin durch Wasser- catechin u. s. w. (s. oben). — Amorph; sehr leicht löslich in Wasser, un- lkohol und Aether. Zerfällt, auch bei Abwesenheit von Sauerstoff, durch er Säuren, in Hämatin und ein Albuminat (HOPPE, *H.* 2, 150). Besitzt nahe- Zusammensetzung wie Oxyhämoglobin; die Differenz im Sauerstoffgehalte alb der gewöhnlichen Analysenfehler. Enthält Eisen, wahrscheinlich als d durch Reduktionsmittel [$(NH_4)_2S$ u. s. w] zu Hämoglobin reducirt. Blei- $)_3$, $HgCl_2$ u. s. w. fällen das Methämoglobin. Ist ausgezeichnet durch sein

Absorptionsspektrum. Dasselbe besteht aus einem Absorptionsstreifen zwischen näher bei C, der bei starker Verdünnung, oder auf Zusatz von Alkali, (vrgl. WEYL, ANREP, *B.* 13, 1296). Beim Verdünnen treten noch zwei Streifen zwischen D und F auf (JÄDERHOLM), bei 94—105 und 110—120, D = 100, E = 119,2 ist) (MARCHAND). Nach JÄDERHOLM (*J. Th.* 1879, bei vorsichtiger Reduktion von Methämoglobin zunächst Oxyhämoglobin und globin. Dieses lässt sich am besten durch rothes Blutlaugensalz oxydiren. Hämoglobin zunächst in Oxyhämoglobin und dann in Methämoglobin übergeführt. HOLM hält daher Methämoglobin für **sauerstoffreicher** als Oxyhämoglobin.

Schwefelmethämoglobin. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung hämoglobin mit H_2S (HOPPE, siehe dessen physiol. Chem. S. 386). — Amorph. löslich in Wasser; die conc. Lösung ist schmutzig roth, eine verd. olivengrün Die Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen im Roth, ähnlich wie jener des Methämoglobins aber etwas mehr nach dem Anfange des Spektrums hingerückt. Wird durch bei Luftabschluss, nicht in Hämoglobin umgewandelt. Schwefelhaltig. Auf der von Schwefelmethämoglobin beruht die schmutziggrüne Färbung an der faulenden Fleisches.

Hämoglobin. *Vorkommen.* Findet sich im venösen Blut, vermuthlich gebunden (an Lecithin?), wie das Oxyhämoglobin. — *Bildung.* Entsteht durch entziehung aus Oxyhämoglobin, sei es durch Auspumpen oder durch Behandeln mit mitteln. — *Darstellung.* Eine Reindarstellung des Hämoglobins gelingt nur, wenn krystallisirtem Oxyhämoglobin ausgeht. Eine Lösung desselben wird anhaltend mit silberpumpe ausgepumpt, oder man leitet mehrere Stunden Wasserstoff hindurch, bis Spektralapparat kein Oxyhämoglobin mehr nachweisbar ist. Man erhält hierbei das stets als amorphe Masse. — Auch durch Fäulniss in zugeschmolzenen Röhren wird Oxyhämoglobin Hämoglobin reducirt. HÜFNER (*H.* 4, 382) erhielt auf diese Weise (aus Menschenblut) **krystallisirtes** Hämoglobin. — Sehr leicht löslich in Wasser; wird durch Alkohol und bald zersetzt. Die wässrige Lösung absorbirt an der Luft sofort Sauerstoff dann Oxyhämoglobin. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung wird koagulirtes gefällt und in der Lösung bleibt Hämochromogen. Dieselbe Zerlegung bewirken verdünnte, organische Säuren, während Mineralsäuren das gebildete Hämochromogen weiter zersetzen. — Hämoglobin ist charakterisirt durch das Absorptionsspektrum sehr verdünnten wässrigen Lösung. Dasselbe zeigt einen Absorptionsstreifen in zwischen D und E (STOKES, *J.* 1864, 652). Da schon durch Schütteln mit globin in Oxyhämoglobin übergeht, so kann eine Hämoglobinlösung als ein sehr liches Mittel dienen um freien Sauerstoff, durch den Spektralapparat, nachzuweisen *H.* 1, 121). Auch mit NO und CO verbindet sich Hämoglobin direkt. Bei heit von Luft (in zugeschmolzenen Röhren) gehen Hämoglobinlösungen nicht über und werden auch von Pankreas nicht verändert (HOPPE). H_2S ist ohne auf Hämoglobin (H.).

Stickoxydhämoglobin. Hämoglobin absorbirt direkt Stickoxyd unter Bil Verbindung, welche dieselbe Krystallform zeigt wie Oxyhämoglobin, aber best (HERMANN, *J.* 1865, 663). Die verdünnte, wässrige Lösung der Verbindung hat zwei Absorptionsstreifen wie Oxyhämoglobin, aber bei dem Verdünnen der con tritt eine andere Aufhellung des Spektrums ein, wie bei Oxyhämoglobin (HOPP 249). Durch Wasserstoff kann das gebundene Stickoxyd ausgetrieben werden (Po *J. Th.* 1872, 83).

Acetylenhämoglobin. *Bildung.* Beim Einleiten von Acetylen in Hi lösung (BISTROW, LIEBREICH, *B.* 1, 220). — Besitzt die gleiche Färbung wi oxydhämoglobin, ist aber leichter zersetzbar als dieses. Wird durch $(NH_4)_2S$

Kohlenoxydhämoglobin. *Bildung.* Beim Einleiten von CO in Oxyhi lösung (defibrinirtes Blut), wobei ein dem absorbirten Kohlenoxyd gleiches Sauerstoff ausgetrieben wird. Wird die Lösung auf 0° abgekühlt, dann mi Alkohol versetzt und bei 0° stehen gelassen, so scheidet sich die Verbindung Krystallen ab, die mehr bläulich gefärbt sind als Oxyhämoglobinkrystalle (1868, 248). — Die Krystalle sind in Wasser und wässrigem Alkohol weniger das entsprechende Oxyhämoglobin (aus dem Blut der Meerschweinchen, Ratte und auch weniger zersetzbar. Die Verbindung wird durch Einleiten indiffer (Wasserstoff . . .) viel langsamer zersetzt als Oxyhämoglobin (DONDERS, ZUN LINSKI, *J. Th.* 1872, 80—82). Hieraus erklärt sich die Giftigkeit des Kohlen ist damit zugleich ein sehr empfindliches Mittel gegeben, um die kleinste Kohlenoxyd spektralanalytisch nachzuweisen. Die wässrige Lösung von K hämoglobin hat eine mehr bläulichrothe Farbe wie die Oxyhämoglobinlösung 2 Absorptionstreifen zwischen D und E, aber beide etwas weiter gegen E

se Streifen verschwinden nicht durch Zusatz von $(NH_4)_2S$ (Unterschied von Oxymoglobin) (HOPPE, *Fr.* 3, 439). Auch in wässriger Lösung, in Röhren eingeschmolzen, d das Kohlenoxydhämoglobin weder von Fäulnissfermenten, noch von Pankreas angriffen (HOPPE, *H.* 1, 131). (Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft: VOGEL, *B.* 10, 3; 11, 235; im Blut: WEYL, ANREP, *J. Th.* 1880, 167). Diagnose der Kohlenoxydgiftung: WEYL, ANREP; JÄDERHOLM, *J. Th.* 1874, 103. — Oxydationsmittel (Jod, $KMnO_4$) ken auf Kohlenoxydhämoglobinlösungen viel langsamer ein als auf Oxyhämoglobin. n Brenzkatechin, Hydrochinon und Pyrogallol wird Kohlenoxydhämoglobin nicht verdert. Mit $(NH_4)_2S$ entsteht Kohlenoxydmethämoglobin (WEYL, ANREP, *B.* , 1294).

Hämochromogen. *Bildung.* Entsteht, neben koaglirtem Eiweiſs, bei der Zersung von Hämoglobin durch Erwärmen, durch Alkohol, Alkalien oder Säuren (HOPPE, *Th.* 1871, 72). — Ist noch nicht rein dargestellt worden, da sich der Körper sehr beerig mit Sauerstoff verbindet. Eine alkalische Lösung von Hämochromogen absorbirt uerstoff und geht in Hämatin über. Säuren zerlegen Hämochromogen, bei Abwesenit von Sauerstoff, unter Bildung von Hämatoporphyrin. Die alkalische Hämochroogenlösung zeigt einen sehr scharfen Absorptionsstreifen in der Mitte zwischen D und und einen schwächeren, weniger scharf begrenzten zwischen E und b (STOKES, *J.* 1864, 2). Die alkalische Lösung ist roth und färbt sich rasch, durch Sauerstoffabsorption, ivengrün und in dickeren Schichten braunroth. Saure Homochromogenlösungen oxydiren ch langsamer als alkalische.

Hämatin $C_{34}H_{35}FeN_4O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben einem Albuminat, beim Behandeln von Oxyhämoglobin mit Säuren (HOPPE, *J. Th.* 1871, 76). — *Darstellung.* an fällt die Lösung des salzsauren Hämatins in verdünntem Alkali durch eine Säure. — Man hüttelt defibrinirtes Blut mit dem doppelten Volumen Aether (von 56°). Nach 24 Stunden ird der Aether abgegossen und das Koagulum mit einer 2 procentigen Lösung von Oxalsäure in ether (von 56°) behandelt. Die saure Lösung wird genau mit Aether neutralisirt, der vorher it Ammoniakgas gesättigt worden ist. Das gefällte Hämatin wird mit Wasser, Alkohol und ether gewaschen (CAZENEUVE, *Bl.* 27, 485). — Fällt beim Neutralisiren der alkalischen ösung in braunen Flocken nieder, die beim Trocknen glänzend blauschwarz, graphithnlich werden. Ist in sehr dünnen Schichten braun, durchsichtig. Zersetzt sich erst berhalb 200°, ohne zu schmelzen und hinterlässt, beim Glühen, reines Eisenoxyd. Jnlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien, chwer in Eisessig und in rauchender Salzsäure. Die alkalischen Lösungen sind roth, in ünnen Schichten olivengrün, die sauren Lösungen braun. Die sehr verdünnte Lösung n Natron zeigt einen schlecht begrenzten Absorptionsstreifen zwischen C und D; die ösung in schwefelsäurehaltigem Alkohol hat einen Absorptionsstreifen zwischen C und D, ahe bei C und ein sehr verwaschenes, breites Band zwischen D und F, das sich bei er Verdünnung in zwei ungleich breite, schmälere Bänder auflöst. Hämatin ist ziemlich eständig gegen Oxydationsmittel und wird auch beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit Barytwasser auf 200° nicht verändert (CAZENEUVE). Wird, in saurer ösung, von Wasserstoffsuperoxyd in normales Urobilin übergeführt. Schwefelammonium wirkt nicht ein. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Vitriolöl auf 160° in Eisensalz und Hämatoporphyrin. Dieselbe Zerlegung erfolgt beim Behandeln mit Zn oder Sn in schwach saurer, alkoholischer Lösung. Erhitzt man mit Salzsäure auf höchstens 150°, so entstehen ein eisenreiches und ein eisenarmes Spaltungsprodukt. Hämatin liefert bei der trocknen Destillation viel Pyrrol. Es wird durch Fäulniss kaum angegriffen. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Sehr charakteristisch sind die Eigenschaften des salzsauren Salzes (TEICHMANN'sche Krystalle). — Die Ammoniakverbindung des Hämatins zersetzt sich nicht bei 100°. Sie löst sich in Alkohol und Aether (CAZENEUVE). — $Ba(C_{34}H_{34}N_4FeO_5)_2$ (bei 130°). Grünlicher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Hämatinlösung mit Barytwasser (C.). — Auch das Zn-, Al- und Pb-Salz sind grüne Niederschläge.

$C_{34}H_{35}FeN_4O_5.HCl$ (HÄMIN). *Darstellung.* Man behandelt getrocknete und zerriebene Blutkörperchen mit Eisessig uud giebt NaCl hinzu (vrgl. ROLLET, *J.* 1863, 644; GWOSDEW, *J.* 1866, 746; HOPPE, *J.* 1867, 805). — Blauschwarze, graphitglänzende, mikroskopische, spitze Rhomboëder. Monokline (?) Krystalle (HÖGYES, *Fr.* 20, 608). Im durchfallenden Lichte braunroth. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren; leicht löslich in verdünnten Alkalien (HOPPE). — Die Verbindung des Hämatins mit HBr ist etwas mehr rosa, jene mit HJ etwas dunkler gefärbt und mit einem Stich ins Violette (HUSSON, *J. Th.* 1875, 325). Sonst gleichen diese Verbindungen ganz dem salzsauren Hämatin. — Verbindungen des Hämatins mit Valeriansäure, Weinsäure, Phenol, Kieselsäure (?) u. s. w.: HUSSON. — Nach CAZENEUVE (*J. Th.* 1876, 77) verbindet sich Hämatin nur mit HCl, HBr, HJ, aber weder mit HCy, noch mit organischen Säuren.

Verbindung $C_{76}H_{164}N_8P_2O_{14}.2CdCl_2$. Gelegentlich einer Darstellung von [illegible] erhielten KINGZETT und THUDICHUM (*B.* 9, 948) auch einen phosphorhaltigen [illegible], welcher mit $CdCl_2$ das oben bezeichnete Doppelsalz lieferte.

Hämatoporphyrin $C_{34}H_{37}N_4O_6$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von [illegible] Vitriolöl. Lässt sich leichter darstellen durch Behandeln einer Lösung von [illegible] säurehaltigem Alkohol mit Zink oder Zinn (HOPPE, *J. Th.* 1871, 78). — Sehr [illegible] violettglänzende Masse. Ist in sehr dünner Schicht mit grünlicher Färbung [illegible] Wenig löslich in Wasser, etwas leichter in verdünnten Säuren, sehr leicht in [illegible] mit purpurrother Farbe. Die sauren Lösungen zeigen einen schmalen und [illegible] Absorptionsstreifen dicht vor D und einen dunkleren und breiteren in der Mitte [illegible] D und E. (Höchst empfindlicher Nachweis von Blut: STRUVE, *B.* 14, 931.) [illegible] lischen Lösungen haben einen schmalen Absorptionsstreifen zwischen C und [illegible] breiteren, dunklen auf D, einen schmäleren, schwächeren zwischen D und E [illegible] breiteren, dunklen vor b beginnend bis über die Mitte zwischen b und F. — [illegible] hitzen einer alkoholischen Lösung von Hämatoporphyrin mit Sn und HCl [illegible] Hydrobilirubin.

Hämatolin $C_{68}H_{78}N_8O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hämatin mit [illegible] bei Luftabschluss (HOPPE, *J. Th.* 1871, 79). — Schwarzblau, metallglänzend. [illegible] in Wasser und Kalilauge, wenig löslich in Schwefelsäure.

Produkte aus Hämatin und Salzsäure (CAZENEUVE, *Bl.* 27, 488). Bei [illegible] digem Erhitzen von Hämatin mit viel überschüssiger conc. Salzsäure auf 150° entsteht [illegible] löslicher Körper A und ein in der Salzsäure unlöslicher Körper B, dem man [illegible] gemengte Antheile von A durch wiederholtes Behandeln mit Salzsäure entzieht. [illegible] salzsauren Auszüge werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, dialysirt [illegible] der Dialysatorinhalt durch wenig NH_3 gefällt.

Körper A. Bräunlichrothe Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, [illegible]. Löslich in säurehaltigem Wasser oder Alkohol; die Lösung zeigt zwei benachbarte [illegible] sorptionsstreifen. Unlöslich in NH_3, löslich in Natron und Kalilauge, namentlich [illegible] Gegenwart von Alkohol; die Lösung hat vier Absorptionsstreifen.

Körper B. Amorph, mit indigblauem Glanze. Unlöslich in verdünnten [illegible] etwas löslich in säurehaltigem Alkohol, die Lösung ist roth, im reflektirten Lichte [illegible] Sehr leicht löslich in Alkalien.

	C	H	N	Fe
A	7,5	2,7	3,1	37,6
B	34,0	5,9	9,0	2,1

Hämatoïdin $C_{14}H_{18}N_2O_3$ (?) (ROBIN). Ist ein Zersetzungsprodukt des [illegible] das aber nur innerhalb des thierischen Organismus entsteht. Es wird überall [illegible] obachtet wo Blut im lebenden Körper aus den Gefäfsen in das umgebende Gewebe [illegible] tritt (VIRCHOW, *A.* 78, 353). Eine gröfsere Menge (3 g) isolirte ROBIN (*J.* 1855, 738) [illegible] einer Lebercyste. Ist im Harn bei Hämaturie beobachtet worden (EBSTEIN, *J. Th.* [illegible] 228). — *Darstellung.* Die gelben Körper aus den Eierstöcken einer Kuh werden [illegible] und mit $CHCl_3$ kalt extrahirt. Man lässt die Chloroformlösung an der Luft verdunsten [illegible] wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether (HOLM, *Z.* 1867, 414). — Das von Robin dargestellte Hämatoïdin bildete Nadeln oder schiefrhombische Prismen. Es löste sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure; leicht in NH_3 mit amaranthrother [illegible] sehr langsam in Kalilauge; in Salpetersäure mit dunkelrother Farbe. — Das [illegible] EBSTEIN dargestellte Hämatoïdin zeigte dieselbe Krystallform wie das ROBIN's, löste sich in $CHCl_3$, schwer in Aether, fast gar nicht in Kalilauge und wurde von conc. Salpetersäure in orangerothe Tropfen verwandelt. — Das Hämatoïdin HOLM's bildete [illegible] rothe Krystalle. Es war unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und verdünnten Säuren. Es löste sich schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$ mit goldgelber, in CS_2 [illegible] rother Farbe.

Wahrscheinlich ist das Hämatoïdin verwandt mit dem Farbstoff des Eigelbs.

Hämocyanin. *Vorkommen.* Im Blut der Cephalopoden (Octopus vulgaris) (FRÉDÉRICQ, *J.* 1878, 1000). Ist der einzige Proteïnstoff dieses Blutes. — Verhält sich dem Hämoglobin ähnlich, insofern es an der Luft Sauerstoff absorbirt und in blaues Oxyhämocyanin übergeht. Das venöse Blut des Octopus ist farblos, das arterielle blau. Durch Dialyse des Blutes lässt sich das Oxyhämocyanin rein darstellen. Es ist amorph, blauschwarz, glänzend. Die Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen. Hämocyanin und Oxyhämocyanin zeigen alle Reaktionen der Albuminate und hinterlassen eine kupferhaltige Asche. Durch verdünnte Säuren wird das Hämocyanin gespalten in ein kupfer-

minat und in eine kurpferhaltige, krystallisirte Verbindung. Das Kupfer Hämocyanin dieselbe Bedeutung zu haben, wie das Eisen im Hämoglobin.
instoffe des Pflanzenreichs (Proteïnkörner). Finden sich in amorphen, dem Stärkmehl ähnlichen Körnern abgelagert in allen ruhenden Samen und in hende Reservestoffe führenden Vegetationsorganen. Die Proteïnkörner sind von inartigen Häutchen umgeben, das resistenter gegen Lösungsmittel ist wie die iese enthalten aufserdem Einschlüsse von Globoïden und zuweilen von lat. Die Globoïde enthalten, neben organischer Substanz, CaO, MgO und ıdlich kommen in den Proteïnkörnern auch noch krystallisirte Albuminate stalloïde. Auch die Krystalloïde sind von einem Häutchen umgeben. Die asse der Proteïnkörner besteht zum gröfsten Theile aus Albuminaten. Sie ist slich, zuweilen unlöslich in Wasser und jedenfalls unlöslich in Alkohol, w. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol langsam koagulirt, rasch beim sich. In verdünntem Kali lösen sich alle Proteïnkörner leicht, mit Hinter- Häutchens. — Eintheilung und Verhalten der Proteïnkörner: VINES, *J. Th.*

alloïde. *Vorkommen.* In der Rindenschicht der Kartoffel (COHN, *J.* 1860, 530); in nen von Lathraea squamaria (RADLKOFER, *J.* 1860, 529); in verschiedenen EFFER, *Sachsse, Farbstoffe u. s. w.*, S. 295); in Kryptogamen (namentlich in den en). Die Krystalle sind unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. hol oder heifses Wasser werden sie koagulirt. In verdünnten, fixen Alkalien neistens, in verdünnten Säuren nur zum Theil. Sie zeigen die Reaktionen der er.

alloïd der Paranuss (die Samen von Bertholletia excelsa). Dasselbe be- em Magnesiumsalz eines Proteïnstoffes (SCHMIEDEBERG, *H.* 1. 205). — *Dar-* Zur Darstellung des freien Proteïnstoffes werden die gemahlenen Nüsse auf einem mit einer Lösung von Olivenöl in Ligroïn durchknetet. Hierbei gehen die Krys- h das Tuch; sie werden, durch Decantation, mit Ligroïn gewaschen. Man behandelt viel Wasser von 30—35° und leitet in die klar filtrirte (centrifugirte), wässrige ein. Der Niederschlag wird bei 30—35° mit Wasser gewaschen (SCHMIEDEBERG; 1876, 853). — WEYL, (*H.* 1, 92) zieht die Proteïnkörner mit 10 procentiger Koch- ıs und fällt die Lösung mit kohlensäurehaltigem Wasser. Der Niederschlag wird rholtes Lösen in NaCl und Fällen mit CO_2 gereinigt. — RITTHAUSEN (*J. Th.* 1878, lt (mit Aether und Alkohol) entfettete, zerriebene Paranüsse mit kalihaltigem Wasser, sung mit Essigsäure und wäscht den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether. efällt ist der Proteïnstoff völlig löslich in 10 procentiger Kochsalzlösung, in in Salzsäure (von 0,8%). Nach dem Behandeln mit absolutem Alkohol ist diesen Stoffen unlöslich (R.). Der Proteïnstoff zeigt alle Reaktionen der buline und wird daher von WEYL Pflanzenvitellin genannt. Seine 10 procentiger Kochsalzlösung wird nicht gefällt durch festes NaCl, koagulirt Erhitzen auf 75°. Zusammensetzung nach:

	SACHSSE	WEYL	RITTHAUSEN
C	51,0	52,4	52,3
H	7,3	7,1	7,2
N	18,1	18,1	18,1
S	1,4	0,6	1,3
Asche	0,8	2,7—5,4	2,0

rstellung des Magnesiumsalzes behandelt man den frisch gefällten Proteïnnieder- Magnesia und Wasser bei 35°, bringt die Lösung in einen Dialysator und setzt soluten Alkohol. Es scheiden sich nun im Dialysator Krystallkörner ab, die man mit Alkohol (von 5%), absolutem Alkohol und Aether wäscht (DRECHSEL, *J. pr.*). Die Krystalle gleichen ganz jenen in der Paranuss, lösen sich aber nicht in halten 13,8% Wasser (D.). Werden die Krystalle nicht durch Dialyse, sondern nsten der ursprünglichen Lösung bei 30—35° dargestellt (SCHMIEDEBERG), so halten % Wasser (D.). Magnesiagehalt: 1,4%. — Aus der ursprünglichen Lösung des Mag- lassen sich durch $CaCl_2$ und $BaCl_2$ die krystallisirten Ca- und Ba-Salze darstellen ERG). Alle diese Salze werden durch CO_2 zerlegt.

allisirtes Eiweifs aus Kürbissamen (GRÜBLER, *J. pr.* [2] 23, 97). *Dar-* Man zieht die zerkleinerten Samen mit 10 procentiger Kochsalzlösung aus, fällt die festem Kochsalz, filtrirt und fällt das Filtrat mit viel Wasser. Der Niederschlag er Kochsalzlösung (von 20%) gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur Trübung ver-

setzt, dann auf 30° erwärmt, die klare Lösung mit Wasser von 30° versetzt, bis Trübung
und dann auf 40—42° erwärmt. Beim langsamen Abkühlen, zuletzt auf 6—8°, scheidet
mikroskopische Krystalle ab. — Pulver, aus mikroskopischen, regulären Oktaedern
stehend. Unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Die
in Salzwasser gerinnt bei um so höherer Temperatur, je mehr NaCl die angewandte
sung enthält. Löst sich unzersetzt in verdünnter, kalter Kalilauge. Bleibt die Lö
aber einige Tage, selbst bei 10—12°, stehen, so tritt Zersetzung ein. Ebenso wirken
dünnte Säuren und selbst CO_2. Die veränderte Substanz löst sich nicht mehr
und verliert die Fähigkeit zu krystallisiren. Die Krystalle halten (exsiccator
noch) 5,3% Wasser. Zusammensetzung: C = 53,2%; H = 7,2%; N = 19,2%; S =
Asche = 0,2%. Der geringe Phosphorsäuregehalt der Krystalle verschwindet bei
holtem Umkrystallisiren fast vollständig.

Auch durch Anwendung von NH_4Cl, $MgSO_4$ und $CaCl_2$ können Krystalle
Kürbissamen dargestellt werden. Dieselben halten aber hartnäckig etwa 0,2%
angewandten Lösungsmittel zurück.

Durch Behandeln der Krystalle mit MgO und CaO lassen sich oktaëdrisch
tallisirende Salze darstellen, von denen das Magnesiumsalz 0,5% MgO und das C
salz 1,1% CaO enthält. — Das Kupfersalz ist ein bläulich weißer Niederschl
1,1% CuO), der sich in Kupfervitriol mit bläulicher und leicht in ammoniakal
Wasser mit violetter Farbe löst.

Durch Behandeln der Kürbissamen mit kalihaltigem Wasser und Fällen m
säure oder durch Ausziehen mit Kochsalzlösung und Fällen mit kohlensäure
Wasser isolirte BARBIERI (*J. pr.* [2] 18, 114) ein amorphes Pflanzenvitellin
Zusammensetzung: C = 51,6%; H = 7,5%; N = 18,1%; S = 0,6%. — Dies
sammensetzung (aschefrei): C = 51,2%; H = 7,0% fand RITTHAUSEN (*J. pr.* [2]
— entgegen der Angabe GRÜBLER's — für das krystallisirte Eiweiß aus Kürb

3. Durch 10proc. Kochsalzlösung extrahirte RITTHAUSEN (*J. pr.* [2] 23, 482) au
samen ein Albuminat, das in Krystallen des regulären Systems anschoss. Auch
samen enthält eine sehr kleine Menge eines regulär krystallisirenden Albumin
auch ebenso Sesamsamen.

Die Albuminate aus Hanfsamen und Ricinussamen sind offenbar
Zusammensetzung (aschefrei):

	C	H	N	S
Hanfsamen	50,98	6,92	18,73	0,82
Ricinussamen	50,88	6,98	18,58	0,77

Beide Albuminate lösen sich vollständig in ziemlich conc. Glycerin, nac
Zeit, zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die durch Wasser nicht gefällt, son
milchig getrübt wird. Auch in kaltem Wasser sind die frisch dargestellten Al
leicht löslich.

CCLXVII. Proteïnsubstanzen der Bindegewebe.

1. Glutin (Knochenleim). *Vorkommen.* Im fibrillären Bindegewebe; in den
aller Wirbelthiere. — Behandelt man Knochen mit verdünnter Salzsäure, so
die mineralischen Bestandtheile der Knochen (Calciumphosphat) und es bleibt
die organische Grundsubstanz der Knochen ungelöst. Durch längeres Kochen m
löst sich das Osseïn und wandelt sich hierbei in den gleich zusammengesetz
um. (Nach SCHEURER-KESTNER [*J.* 1870, 915] enthalten fossile Knochen, neben
unlöslichen, noch ein in Wasser lösliches Osseïn). Werden die Knochen direkt,
schluss, gebrannt, so verkohlt und zersetzt sich das in denselben enthaltene O
man erhält die Thierkohle. Dasselbe Osseïn findet sich im Elfenbein und Zah
Ein gleiches Verhalten und eine ähnliche Zusamensetzung besitzt das Bi
(thierische Häute, Sehnen, Bänder u. s. w.), ferner Hirschhorn, Fischschu
Fischblase (Hausenblase). Werden diese Stoffe anhaltend mit Wasser gekocht
sie sich und liefern denselben Leim. Einen sehr reinen Leim erhält man dur
einer Lösung von Hausenblase in Salzsäure. Im Dialysator bleibt dann eine
Gallerte (GRAHAM, *A.* 121, 4).

Reines Glutin ist amorph, durchsichtig oder durchscheinend. Quillt in kalt
stark auf und löst sich in kochendem; die Lösung gelatinirt beim Erkalten.
haltendes Kochen mit Wasser verliert der Leim die Eigenschaft zu gelatinire

in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird nicht gefällt durch verdünnte Mineralsäuren organische Säuren (J. MÜLLER, *Berz. Jahresb.* 17, 365), auch nicht durch Essigsäure Blutlaugensalz. Leim wird ferner nicht gefällt durch Alaun, Bleizucker, Eisensalze, l aber durch $HgCl_2$ (MÜLLER) und $SnCl_2$. Eine wässrige Leimlösung ist stark sdrehend; durch Temperaturerhöhung und Zusatz von Natron (aber nicht von NH_3) mt das Drehungsvermögen ab (BARY, *J.* 1866, 715). — Bei der trocknen Destillation Leims treten auf: Wasser, Butylamin, NH_3, Methylamin, H_2S, CO_2, Cyanammonium, Pyrrol, Homopyrrol C_5H_7N, Dimethylpyrrol C_6H_9N und andere Homologe des Pyrrols, ›koll (s. Carbopyrrolsäure) und kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen (C_9H_{14}, $C_{10}H_{16}$, L_{18}, Toluol, Aethylbenzol, Naphtalin). Pyridinbasen werden hier bei nicht erhalten IDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 85 und *M.* 1, 279). Pyridinbasen werden nur bei der Destil- n von fetthaltigem Leim (z. B. Knochen) gebildet. Es entsteht dann das thierische (Oleum animale Dippeli), in welchem aufserdem Anilin- und Chinolinbasen nachge- en sind, und Phenol. Aufserdem enthält das thierische Oel die Nitrile der Propion- e, Normalbuttersäure, Normalcapronsäure, Normalvaleriansäure, Isocapronsäure, Caprin- e, Palmitinsäure und Stearinsäure. Diese Nitrile entstehen offenbar durch die Ein- ung von NH_3 auf die Fettsäuren der Fette (WEIDEL, CIAMICIAN). — Leim liefert Chromsäuregemisch oder mit Braunstein und Schwefelsäure dieselben Oxydations- lukte wie Caseïn u. s. w. (GUCKELBERGER, *A.* 64, 39). FROEHDE (*J.* 1860, 568) er- t (mit Chromsäuregemisch) Blausäure, Bittermandelöl und Nitrile ($CH_3.CN$, $C_2H_5.CN$, $_9.CN$). Eine mit $K_2Cr_2O_7$ vermischte Leimlösung wird am Lichte unlöslich, indem Verbindung von verändertem Leim mit Chromoxyd entsteht (EDER, *J. pr.* [2] 19, . (Anwendung von Leim und $K_2Cr_2O_7$ in der Photographie. Wird eine mit $K_2Cr_2O_7$ ındelte Gelatineschicht dem Lichte ausgesetzt, so verliert sie an den vom Licht ge- 'enen Stellen die Löslichkeit. Beim darauffolgenden Waschen lassen sich die vom Lichte t getroffenen Theile der Gelatineschicht entfernen. Die belichteten Stellen haben er die Eigenschaft Farbstoffe [Kohle, Schmelzfarben] beim Bestreuen aufzunehmen. werden auf diese Weise Kohlebilder erhalten und können Bilder [mit Schmelzfarben] Glas eingebrannt werden u. s. w.) Bei längerem Kochen von Glutin mit verdünnter wefelsäure entstehen Glycin, Leucin (BRACONNOT), etwas Asparaginsäure und eine ere Amidosäure (GAEHTGENS, *H.* 1, 299). Auch beim Kochen mit Kalilauge ent- en Glycin und (weniger) Leucin (MULDER, *Berz. Jahresb.* 19, 723). Beim Behandeln Zinn und Salzsäure liefert Leim Glycin und Leucin, aber weder Asparaginsäure ı Glutaminsäure (TATARINOW, *J.* 1879, 880). Beim Erhitzen von Leim mit Baryt- rat auf 150—200° werden CO_2, NH_3, Oxalsäure, Glycin, Alanin, Amidobuttersäure, ren von Glutaminsäure und Säuren $C_nH_{2n-1}NO_2$ gebildet (SCHÜTZENBERGER, BOUR- IS, *J. Th.* 1876, 29). Die gleichen Produkte werden beim Erhitzen von Hausen- se oder Osseïn mit Barythydrat erhalten (BLEUNARD, *A. ch.* [5] 26, 21). $C_{76}H_{124}N_{24}O_{29}$ $8H_2O = 4NH_3 + CO_2 + C_2H_2O_4 + {}^1/_2C_2H_4O_2 + C_{72}H_{144}N_{20}O_{40}$. Es werden bei dieser ktion Körper $C_nH_{2n}N_2O_5$, aber weder Tyrosin, noch Glukoproteïne erhalten. Eine Kalilauge vermischte Leimlösung löst Kupferoxydhydrat mit violetter Farbe; die ıng färbt sich beim Kochen hellroth, ohne Cu_2O abzuscheiden. Leimlösung wird :h Tannin gefällt. Auch die leimgebenden Gewebe nehmen Gerbstoffe auf und en das nicht fäulnissfähige Leder (Gerberei). Versetzt man eine heifse Leim- ng mit etwas verdünnter Salpetersäure, Essigsäure oder Oxalsäure, so gelatinirt die ung nicht beim Erkalten, hat aber nicht an Klebkraft verloren (flüssiger Leim). tritt hierbei augenscheinlich eine Umwandlung des Leims ein und nicht etwa Bildung einer Verbindung; denn wenn z. B. Oxalsäure angewendet wird, so ält die Lösung ihre Eigenschaft, beim Erkalten nicht zu gelatiniren, auch nach ı Entfernen der Oxalsäure durch Kalk. Eine Leimlösung wird vollständig durch aphosphorsäure gefällt. Eine dialysirte Lösung von überschüssiger Kieselsäure giebt Leim einen Niederschlag der etwa 2 Thle. Kieselsäure auf 1 Thl. Leim enthält AHAM, *A.* 121, 41. 71). — Bei der Pankreasfäulniss des Leims werden CO_2, NH_3, mpepton, Glycin, Leucin, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure und eine flüssige, ke Base $C_8H_{11}N$ gebildet (NENCKI, *J. Th.* 1876, 31). Bei Luftabschluss erfolgt die lniss langsamer, liefert aber dieselben Produkte (JEANNERET, *J. pr.* [2] 15, 353). — ılysen von Glutin: 1,2 SCHERER, *A.* 40, 46. — 3,4 FRÉMY (*J.* 1854, 701). Der Leim war aus Osseïn (3) dargestellt. — 5. MULDER, *A.* 45, 63. — 6. GOUDOEVER, *A.* 45, 63. 7. SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J. Th.* 1876, 30. — 8. BLEUNARD, *A. ch.* [5] 26, 18.

	$C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}$	$C_{76}H_{124}N_{24}O_{29}$	1. Hausenblase	2. Sehnen	3. Osseïn	4. Leim
C	50,3	49,7	50,6	51,0	49,2—50,4	50,0
H	6,2	6,8	6,9	7,2	6,5— 7,8	6,5
N	17,8	18,3	18,8	18,3	16,9—17,9	17,5

	5. Hirschhornleim	6. Fischleim	7. Gelatine	8. Hirschhorn
C	50,1	49,9	50,0	45,0
H	6,5	6,7	6,7	7,2
N	18,4	—	18,3	15,8

Reiner Leim scheint schwefelfrei zu sein. In der Hausenblasen fand Schu...
58, 379) 0,56% und in den Knochen 0,13% Schwefel.

SCHÜTZENBERGER und BOURGEOIS geben dem Leim die Formel $C_{102}H_{151}N_{31}O_{...}$ ...
NARD: $C_{76}H_{124}N_{24}O_{29}$. Nach HOFMEISTER (*H.* 2, 299) ist die leimgebende ...
bei den Wirbelthieren — das **Collagen** — nach der Formel $C_{102}H_{149}N_{31}O_{...}$ ...
gesetzt und entsteht also der Leim, nicht durch isomere Umwandlung, sondern ...
Addition von Wasser an Collagen. Bei 130° verliert der Leim $1H_2O$, wird un...
Wasser und verhält sich wie Collagen, geht aber beim Erhitzen mit Wasser ...
wieder in Leim über. Durch 30stündiges Kochen von 200 g Leim mit 20 l Wa...
fällt der Leim in Hemicollin $C_{47}H_{70}N_{14}O_{19}$ und Semiglutin $C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}$ ...
MEISTER). $C_{102}H_{149}N_{31}O_{38} + 3H_2O = C_{47}H_{70}N_{14}O_{19} + C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}$. — Die filtrirte F...
keit wird auf $^1/_3$ des Volums eingedampft, mit PbO und etwas Bleiacetat gekocht, da...
durch H_2S entbleit und die entbleite Lösung mit $BaCO_3$ gekocht. Man giebt nun PtC...
Alkohol zur Lösung und erhält einen Niederschlag von Semiglutinplatin, den man du...
zerlegt. Aus dem Filtrate vom Bleiniederschlage wird durch HCl und phosphorwolfra...
Natrium Hemicollin gefällt; dieser Niederschlag wird durch $PbCO_3$ zerlegt.

Semiglutin $C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}$ trocknet zu einem Firniss ein. Unlöslich in Alkoh...
70—80°. Giebt mit $CuSO_4$ und Natron die Biuretreaktion. Wird nicht durch $SnCl_2$,
und Bleisalze gefällt, wohl aber durch $PtCl_4$; der Platinniederschlag hält kein...
[Formeln: $C_{55}H_{81}N_{17}O_{22}$.Pt. — $(C_{55}H_{81}N_{17}O_{22})_5.4HPt + 6H_2O$]. — $C_{55}H_{83}N_{17}O_{22}$.Cu...
in Wasser löslich.

Hemicollin $C_{47}H_{70}N_{14}O_{19}$ gleicht sehr dem Semiglutin, ist aber in Alkohol ...
und wird daher aus wässriger Lösung nur durch sehr viel Alkohol gefällt. Wir...
Bleiessig und $AgNO_3$, aber nicht durch $PtCl_4$ gefällt. — $Cu.C_{47}H_{68}N_{14}O_{19}$. Blau...
Wasser löslich.

Semiglutin und Hemicollin liefern beim Kochen mit Salzsäure und $SnCl_2$ ...
und Glycin.

Nach HOFMEISTER (*H.* 2, 317) ist das „Collagen" der Hausenblase wesent...
schieden vom Collagen der Wirbelthiere. Bei 130° getrocknete Hausenbase ve...
Löslichkeit in Wasser, allein es gelingt nicht, durch darauf folgendes Kochen m...
oder Erhitzen mit Wasser auf 120°, ein gelatinirende Lösung zu erhalten.

Leimfabrikation. Das Hauptmaterial für die Darstellung von Leim ...
thierische Haut (Abfälle der Gerbereien, zur Lederfabrikation untaugliche H...
Hasen- und Kaninchenfelle), ferner Kalbsfüſse, die in Abdeckereien gewonnenen ...
Sehnen u. s. w. Den besten Leim liefern thierische Haut und Knochen (Al...
Weiſsgerberei und Handschuhfabrikation). Zur Entfernung anhaftenden Fettes ko...
Rohmaterialien zunächst auf zwei bis drei Wochen in Kalkmilch. Auch aus lohga...
lässt sich durch Kalk der Gerbstoff ausziehen und ein zur Leimfabrikation ...
Rohmaterial („Leimgut") darstellen. Hierauf werden die Rohstoffe sorgfältig gew...
letzt am besten unter Zusatz von etwas Säure, um die letzten Spuren des (für die Le...
schädlichen) Kalkes zu entfernen. Das Leimgut wird nun mit der zur Lösu...
erforderlichen Menge Wasser so lange gekocht, bis sich nichts mehr löst. Ueber...
Wasser und zu langes Kochen vermindern die guten Eigenschaften des Lei...
Leimlösung kommt zum Klären in eine angewärmte Kufe; man setzt — zur I...
etwas Alaun zu und lässt die Lösung zugedeckt stehen. Die noch warme Lö...
dann in flache Kästen abgelassen, in denen sie zur Gallerte erstarrt. Die G...
zerschneidet man und trocknet sie auf Bindfadennetzen, die in hölzernen Rahm...
spannt sind. Anfangs wird bei höchstens 25° getrocknet, später bei höherer T...
— Bei der Darstellung von **Knochenleim** werden die Knochen mit Wasser b...
sphären Druck ausgekocht und die Lösung verdunstet. Der ungelöste Rück...
auf Knochenmehl oder Superphosphat verarbeitet. Oder man behandelt die Kn...
verd. Salzsäure und wandelt das ungelöste Osseïn, durch Kochen mit Wasser ...
um. Die saure Lösung giebt mit Kalk einen Niederschlag von Calciumphosph...

Gelatine ist gewöhnlicher Leim, aber aus besonders reinem Material ber...
Darstellung der Tafeln wird die Leimlösung auf polirte Glasplatten ausgegosse...
Zusatz von etwas Zucker erhalten die Tafeln eine gröſsere Elasticität. — **Mun**...
hält man durch Auflösen von 100 Thln. Gelatine und 50 Thln. Kandiszucker in ...
Wasser und Eindampfen der Lösung auf 200 Thle. — Die **Gelatinekapseln** ...
theken bestehen aus einem Gemisch von Gelatine, Zucker, Gummi arabicum ...

– Glycerin). — Die Walzen zum Auftragen der Buchdruckerschwärze bestehen aus ·n Gemisch von Leim und Glycerin. — Flüssiger Leim wird durch Versetzen einer ·en Leimlösung mit Salpetersäure oder Essigsäure bereitet. — Auch zur Darstellung ·Kitten (aus Leim, Kreide u. s. w.) wird Leim verwendet.

·*Prüfen des Leims auf mechanischem Wege:* WEIDENBUSCH, *D.* 152, 104 (1859); ·WITZ, *Wagner's Jahresb. d. chem. Techn.* 1861, 632; vrgl. HEINZE, *Wagner's Jahresb.* · 603.

·hondrin (Knorpelleim). *Bildung.* Entsteht aus Chondrogen, wie Glutin aus ·in. Das Chondrogen findet sich in den permanenten Knorpeln (Knorpeln des ·kopfes, der Rippen und Gelenke) (J. MÜLLER, *A.* 21, 279); in der Knochenknorpeln ·hrer Verknöcherung, in Enchondromen (pathologisch veränderten Knochen) (J. MÜLLER, ·. *Jahresb.* 18, 639); in der Cornea des Auges. — *Darstellung.* Man kocht Rippen·pel 1/2 Stunde lang mit Wasser, löst dann das Perichondrium ab, macerirt die Knorpel ·e Stunden lang mit kaltem Wasser und kocht sie hierauf mit Wasser im PAPIN'schen Topf ·2—3 Atmosphären Druck. Man filtrirt die noch warme Lösung und fällt mit Essigsäure ·PPE, *J.* 1852, 695). — Gleicht dem Glutin, hat aber ein geringeres Klebevermögen. ·lt in kaltem Wasser auf; löst sich schwer in kochendem Wasser; eine genügend ·. Lösung gelatinirt beim Erkalten. Die wässrige Lösung wird gefällt durch Milch·e, Essigsäure und kleine Mengen von Mineralsäuren; der Niederschlag löst sich in ·alien, verd. Mineralsäuren und neutralen Alkalisalzen. Die wässrige Lösung wird ·erdem gefällt durch Alkohol, Eisenoxydsulfat, Alaunlösung, Bleizucker; dagegen ·irkt Sublimat nur eine geringe Trübung (MÜLLER). Kupfervitriol erzeugt einen ·derschlag (MITSCHERLICH, *P.* 40, 129). Durch anhaltendes Einleiten von CO_2 ·d eine Chondrinlösung völlig ausgefällt (VOGEL, *Berz. Jahresb.* 21, 543). Die wäs·ge Lösung ist stark linksdrehend (BARY, *J.* 1866, 715). — Beim Kochen mit verd. ·wefelsäure entsteht Leucin (HOPPE), aber kein Glycin (OTTO, *A.* 149, 122). Durch ·hen von Chondrin mit 1proc. Schwefelsäure entstehen Syntonin, Pepton und eine ·kstoffhaltige Säure (PETRI, *B.* 12, 267). Neutralisirt man die Lösung mit $BaCO_3$, so ·d Syntonin gefällt. Das Filtrat befreit man vom Baryt durch H_2SO_4, fällt dann ·ch $HgCl_2$ Pepton und schlägt endlich aus dem Filtrat vom Peptonniederschlage, durch ·kohol, die stickstoffhaltige Säure nieder. Diese krystallisirt, ist löslich in Wasser, ·girt stark sauer, reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung und Quecksilberoxyd·ung, in Gegenwart von Alkali (vrgl. FISCHER, BOEDEKER, *A.* 117, 111). Die wässrige ·sung der Säure ist linksdrehend. — Beim Schmelzen von Chondrin mit Kali entstehen ·alsäure und wenig Leucin, aber kein Tyrosin (HOPPE). Beim Erhitzen von Chondrin ·t Barythydrat werden CO_2, NH_3, Oxalsäure, Essigsäure (dreimal mehr als aus Glutin), ·t gar kein Glycin, aber Alanin, Amidobuttersäure und Säuren $C_4H_7NO_2$ und $C_5H_9NO_2$ ·bildet (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J. Th.* 1876, 30). — Analysen: 1. MULDER, *Berz. ·resb.* 23, 687; vrgl. 18, 642; 19, 723. — 2. SCHERER, *A.* 40, 49. — 3. SCHRÖDER, *A.* 45, 53. 4. FISCHER, BOEDEKER, *A.* 117, 117. — 5. SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J. Th.* 1876, 30. 6. MEHRING (*Hoppe, Phys. Chem.* S. 96). — Das bei 100° getrocknete Chondrin verliert ·i 120° noch 2,3% Wasser (SCHRÖDER).

	$C_{99}H_{156}N_4O_{42}$	1. (bei 120°)	2. (bei 100°)	3. (bei 120°)	4.	5.	6.
C	50,0	49,7	50,2	49,9	50,0	50,2	47,7
H	6,6	6,7	7,0	6,6	6,6	6,6	6,8
N	14,4	14,6	14,9	—	14,4	14,2	13,9
S	—	0,4	—	—	0,4	—	0,6

Nach MOROCHOWETZ (*J. Th.* 1877, 37) ist das Chondrin keine einheitliche Substanz, ·ndern ein Gemenge von Glutin und Mucin. Durch Behandeln mit Kalkwasser, 10proc. ·chsalzlösung, oder am besten durch 1/2 proc. Sodalösung lässt sich aus Chondrogen ·norpel) das Mucin ausziehen. Die rückständige Substanz wandelt sich beim Kochen ·t Wasser leicht in reines Glutin um. — M. SCHULZE zeigte bereits 1849 (*A.* 71, 275), ·ss nach dem Behandeln von Knorpel mit schwacher Kalilauge, bei 30—40°, eine Sub·nz hinterbleibt, die sich wie Glutin verhält. Ebenso zeigt der Knorpel, nach dem Be·ndeln mit verd. Mineralsäuren, die Reaktionen des Leims (FRIEDLEBEN, TROMMER, · 1860, 592; vrgl. WILKENS, *J.* 1860, 592); doch wird dieser Leim, abweichend vom ·utin, nicht gefällt durch $HgCl_2$, Tannin und einige Metallsalze (M. SCHULZE, *J.* · 61, 809).

Elastin. *Vorkommen.* Ist der Bestandtheil der elastischen Fasern, die fast in ·en Bindegeweben vorkommen, besonders im Nackenband der größeren Säugethiere, in

den gelben Bändern der Wirbelsäule, in der Tunica elastica der Arterien u... Schale und Dottermasse der Eier der Ringelnatter (HILGER, *B.* 6, 166). — ... Nackenband wird durch Aetheralkohol entfettet, dann einen Tag lang mit Wasser ... hierauf der Reihe nach mit Essigsäure, Wasser, Kalilauge und essigsäurehaltigem Wasser ... kocht. Durch kalte conc. Salzsäure werden endlich die Aschenbestandteile entfernt ... *J. pr.* [2] 17, 71; vrgl. HORBACZEWSKI, *H.* 6, 330). — Spröde, gelbliche, ... Quillt in Wasser stark auf und zeigt unter dem Mikroskope noch die erhaltenen ... Fasern. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in kochender, concentrirter ... Löst sich unter Bräunung, in kochender, conc. Kalilauge. Verändert sich nicht ... stündigem Kochen mit Wasser, löst sich aber bei längerem Erhitzen mit Wasser ... Rohr, dabei in Elastinpepton übergehend (vrgl. M. SCHULTZE, *A.* 71, 294). ... Erwärmen mit verd. Salzsäure in Hemielastin über. Liefert beim Kochen mit ... Schwefelsäure (36—45%) Leucin und ($^1/_4$%) Tyrosin (ERLENMEYER, SCHÖFFER, ... 596). — Liefert bei der Pepsinverdauung Hemielastin und Elastinpepton. ... Fäulniss mit Pankreas werden NH_3, Valeriansäure, neben wenig Buttersäure, ... Leucin und einem peptonartigen Syrup gebildet (WÄLCHLI). Analysen: 1. W. ... (*J. pr.* [2] 17, 72). — 2. HILGER. — 3. HORBACZEWSKI. — Elastin ist schwefel...

	1.	2.	3.
C	55,5	54,7	54,32
H	7,4	7,2	6,99
N	16,2	16,4	16,75

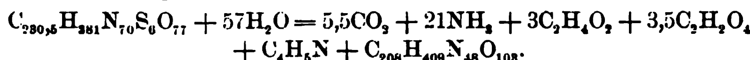
Hemielastin. *Bildung.* Entsteht, neben Elastinpepton, bei der Pepsinv... des Elastins (HORBACZEWSKI). Beim Kochen von Elastin mit verd. Salzsäure ... *Darstellung.* Man lässt 100 g Elastinpulver mit 150 ccm 2procentiger Salzsäure ... Pepsin einige Tage lang bei 40° stehen. Die klare Flüssigkeit wird durch Dialyse von ... säure befreit, dann mit Essigsäure stark angesäuert und mit NaCl gesättigt. Den Ni... wäscht man mit Kochsalzlösung, löst ihn hierauf in Wasser, reinigt die Lösung durch ... und fällt sie endlich mit Alkohol. — Schwach gelbliches, geschmackloses, amorph... Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, ganz verdünnten Säuren und Alkalien; nicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkalien. Die conc. wässrige L... zähe und stark klebrig. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -92,7°$. Die wässrige Lösung ... Kochen alles Hemielastin fallen; der Niederschlag löst sich beim Erkalten ... wässrigen Lösung bewirken conc. Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4) und Salze (HgC... Niederschläge, die sich im Ueberschusse des Reagenzes lösen. Wird durch ... und NaCl, Essigsäure und gelbes Blutlaugensalz gefällt. Verhält sich gegen C... NaOH, HNO_3 und MILLON's Reagenz wie Eiweiß. Wandelt sich bei 100—1... lösliches (strukturloses) Elastin um. — Zusammensetzung (bei 110° getrocknet): C... H = 7,02%; N = 16,84%.

Elastinpepton. *Bildung* s. Hemielastin. Entsteht auch beim Erhitzen ... mit Wasser, im Rohr, auf 100° (HORBACZEWSKI). — *Darstellung.* Man er... Elastinpulver 20 Stunden lang mit 25 Thln. Wasser auf 100°. — Gelbliches, am... schmackloses Pulver. Löslich in kaltem und heißem Wasser und in verdünnt... Linksdrehend; $[\alpha]_D = -87,94°$. Die wässrige Lösung trübt sich nicht beim ... sie wird von conc. Mineralsäuren, von Essigsäure und Blutlaugensalz, sowie ... säure und Kochsalz nicht gefällt. Verhält sich überhaupt dem Eiweißp... ähnlich. — Zusammensetzung (bei 105° getrocknet): C = 53,57%; H = 8,08%; ...

Keratin (Horngewebe). Die obersten Epidermiszellen und Epithelzell... Nägel, Horn, Hufe, Haare, Wolle, Federn, Schildpatt, Fischbein u. s. w. ... ziemlich übereinstimmende Zusammensetzung. Nach dem Behandeln dieser ... Aether, Alkohol, Wasser und verd. Säuren hinterbleibt das gereinigte K... Schalenhaut des Hühnereies besteht aus Keratin, das sich sehr leicht rei... lässt, wenn man die Schalenhaut einige Tage lang mit Natronlauge (von 0,1 ... dann tagelang mit verd. Essigsäure digerirt und hierauf, nacheinander, mi... säure, kaltem Wasser, siedendem Wasser und Aether-Alkohol wäscht (LINDW... 1881, 38). — Analysen: 1. Epidermis von der Fußsohle des Menschen (SCH... 54). — 2. Menschenhaare (SCHERER). — 3. Menschenhaare (VAN LAER, *B* ... 23, 618). — 4. Büffelhorn (SCHERER). — 5. Nägel (SCHERER). — 6. Federn ... — 7. Ochsenhorn (HINTERBERGER, *A.* 71, 70). — 8. Schildpatt (MULDER, ... *Chem.* S. 90). — 9. Fischbein (KERCKHOFF, *Hoppe, Physiol. Chem.* 90). — ... von den Barten des Wallfisches (GORUP, *A.* 61, 52). — 11. Wolle (SCH... Eierschalenhaut (LINDWALL).

$C_{280,5}H_{381}N_{70}O_{77}S_6$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
50,0	50,3	50,2	49,7	50,9	50,3	51,9	50,7	54,9	51,9	51,6	50,6	49,78
7,0	6,8	6,7	6,4	6,7	6,8	7,2	6,7	6,6	6,9	7,1	7,0	6,64
17,7	17,2	17,9	17,1	17,3	6,9	17,8	16,2	16,8	15,7	16,6	17,7	16,43
3,1	—	—	5,0	—	1—	—	—	2,2	3,6	2,5	—	4,25

Der Schwefelgehalt des Kreatins schwankt sehr stark. Während VAN LAER den Schwefelgehalt des Haares nur zwischen 4,63—5,44 % schwankend fand, beobachtete BIBRA (A. 96, 292) einen Schwefelgehalt von 3,83 % (Knabe von 10 Jahren); und 8,23 % ...eHaare eines Mannes von 30 Jahren). In der Schafwolle fand BIBRA 0,8—0,9 %, in Schweinsborsten, Rosshaaren u. s. w. 3—4 %, (in Rebhaaren aber nur 1,2—2,1 %), in abgeworfener Schlangenhaut 0,8—0,9 %, in Klauen 0,9 (Elenn)—3,3 % (Steinbock) Schwefel. Auf dem Schwefelgehalt des Haares beruht die Anwendung von Blei- und Silberlösungen zum Schwarzfärben des Haares. (Weil das gebildete Schwefelblei sich oxydirt und in ...loses Bleisulfat übergeht, ist natürlich das Färben durch Bleilösungen kein dauerndes). Keratin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verd. Essigsäure. Haare lösen sich bei langem Kochen mit Wasser etwas auf, unter Entwickelung von H_2S (VAN LAER); beim Erhitzen mit Wasser auf 200° tritt aber völlige Lösung ein (LEYER, KÖLLER, J. ... 2, 697). Wolle löst sich, beim Erwärmen, vollständig in Kupferoxydammoniak; Haare werden darin allmählich zerstört, ohne dass völlige Lösung stattfindet (SCHWEIZER, J. ... 7, 247). Beim Erwärmen mit Salpetersäure färbt sich Keratin gelb; es zeigt die MILLON'sche Proteïnreaktion. In conc. Alkalien quillt Keratin stark auf und löst sich, beim Erhitzen, unter Entwickelung von NH_3 (SCHERER). Conc. Natronlauge wirkt langsam auf Eierschalenkeratin ein; in 1—2procentiger Natronlauge löst es sich aber, beim Erwärmen, leicht und die Lösung hält Na_2S, gewöhnliches Alkalialbuminat und einen ...tonähnlichen Körper (LINDWALL). In verd. Säuren quillt Keratin wenig auf; in conc. Essigsäure löst es sich schwer. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Leucin, Tyrosin (HINTERBERGER; LEYER, KÖLLER) und Asparaginsäure (KREUSLER, Z. 1870, 93). Beim Kochen von Horn mit conc. Salzsäure und $SnCl_2$ entstehen: NH_3, H_2S, Leucin (15 % vom Gewichte des Horns), Tyrosin (3—4 %), Asparaginsäure und Glutaminsäure (16—18 %) (HORBACZEWSKI, J. Th. 1878, 29; 1880, 37). Beim Kochen von Wolle mit conc. Barytwasser wird Lanugininsäure $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ (s. S. 787) gebildet. Beim Erhitzen von Wolle mit 3—4 Thln. Barythydrat und Wasser auf 160 bis 200° erhielten SCHÜTZENBERGER (J. Th. 1878, 28) und BLEUNARD (A. ch. [5] 26, 40): NH_3, CO_2, Essigsäure, Oxalsäure, Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ ($C_3H_7NO_2$, $C_4H_9NO_2$, $C_5H_{11}NO_2$, $C_6H_{13}NO_2$), Amidosäuren $C_6H_{11}NO_2$, $C_5H_7NO_2$, Tyrosin, Pyrrol und Glukoproteïne; entsprechend der Gleichung:



$$C_{280,5}H_{381}N_{70}S_6O_{77} + 57H_2O = 5,5CO_2 + 21NH_3 + 3C_2H_4O_2 + 3,5C_2H_2O_4 + C_4H_5N + C_{208}H_{409}N_{48}O_{108}.$$

Ein ähnliches Resultat gaben Hühnerfedern, Pferdehufe Haare, nur wurden aus Haaren etwas weniger Amidosäuren erhalten.

Ueber Hirschhorn s. S. 2092. — Bei der Pankreasfäulniss der Wolle entstehen Phenol, Indol, α-Toluylsäure (E. SALKOWSKY, H. 2, 420) und p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$ (E. und H. SALKOWSKY, B. 12, 650. 1438).

Dem (durch Benzol und verd. HCl) gereinigten Hirschhorn giebt BLEUNARD (s. o.) die Formel $C_{157}H_{302}N_{47}O_{84}$ (Analyse s. S. 2094). Die Zersetzung desselben durch Barythydrat bei 150° drückt er durch die Gleichung aus: $C_{157}H_{302}N_{47}O_{84} + 13H_2O = 7NH_3 + 2CO_2 + C_2H_4O_2 + 1^1/_2 C_2H_2O_4 + C_{150}H_{300}N_{40}O_{85}$. Es entstehen also bei dieser Zersetzung CO_2, NH_3, Essigsänre, Oxalsäure, sehr viel des Glukoproteïns $C_6H_{12}N_2O_4$ (neben dem Glukoproteïn $C_7H_{14}N_2O_4$ und kleinen Mengen der Homologen $C_8H_{16}N_2O_4$ — $C_{11}H_{22}N_2O_4$), viel Leuceïn $C_8H_{16}N_2O_5$ und kleinen Mengen Amidosauren $C_3H_5NO_2$ — $C_6H_{13}NO_2$ (Glycin, Alanin u. s. w.). aber kein Tyrosin. — Elfenbein verhält sich gegen Baryt wie Hirschhorn (BLEUNARD).

Glukoproteïne $C_nH_{2n}N_2O_4$. *Bildung* und Verhalten s. S. 2070. Die Glukoproteïne $C_6H_{12}N_2O_4$ und $C_7H_{14}N_2O_4$ entstehen, in grofser Menge, bei 48 stündigem Erhitzen von Hirschhorn mit 3 Thln. Barythydrat (und etwas Wasser) auf 150°. Eieralbumin und Pferdehufe liefern viel Glukoproteïn $C_9H_{18}N_2O_4$ (BLEUNARD, A. ch. [5] 26, 66). Bromwasser wirkt auf die Glukoproteïne nach der Gleichung: $C_nH_{2n}N_2O_4 + H_2O + Br_2 = C_nH_{2n}O_5 + 2HBr$. Die gebildeten Produkte $C_nH_{2n}O_5$ sind aber sehr unbeständig und zerfallen sehr leicht, beim Erwärmen, in Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ und Oxyleuceïn $C_8H_{16}N_2O_7$ (BLEUNARD). So entstehen aus dem Glukoproteïn $C_6H_{12}N_2O_4$: Oxyleuceïn und Glycin. $2C_6H_{12}N_2O_5 + H_2O = C_8H_{16}N_2O_7 + 2C_2H_5NO_2$. Wahrscheinlich sind daher die Formeln

des Oxydationsproduktes und des Glukoproteïns zu verdoppeln: $C_{12}H_{24}N_4O_{13}$ und ... Ebenso wandelt Bromwasser das Glukoproteïn $C_7H_{14}N_2O_4$ (= $C_{14}H_{28}N_4O_8$) ... Körper $C_7H_{14}N_2O_5$ (= $C_{14}H_{28}N_4O_{10}$) um, der sehr leicht zerfällt in Alanin und amorphe Oxyleuceïn. Aus dem Verhalten gegen Brom kann gefolgert werden ... Glukoproteïne Verbindungen von Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ mit Leuceïn ... sind, und daraus erklären sich auch die Spaltungsprodukte der Albuminate ... in höherer Temperatur oder bei längerem Erhitzen.

Oxyleuceïn $C_8H_{16}N_2O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Leuceïn ... (durch Erhitzen von Hirschhorn oder Hausenblase mit Barythydrat auf 150° ... dieses Leuceïn ist syrupartig, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether) mit Brom (BLEUNARD). Beim Behandeln der Glukoproteïne $C_nH_{2n}N_2O_4$ mit Bromwasser ... proteïne). — Amorph; hart und brüchig. Schmilzt gegen 100° und entwickelt bei ... Wasser unter völliger Zersetzung. Aeufserst hygroskopisch; sehr leicht löslich in ... viel schwerer in absolutem Alkohol. Beim Einleiten von salpetriger Säure ... wässrige Oxyleuceïnlösung entsteht amorphes Nitrooxyleuceïn $C_8H_{15}(NO_2)N_2O_7$ ... Baryumsalz in Alkohol löslich ist. Reagirt sauer; verbindet sich sehr leicht ... Verbindet sich sehr leicht mit ZnO, PbO, aber nicht mit Fe_2O_3, Cr_2O_3, NiO und auch nicht $MgCO_3$ oder $BaCO_3$. Reducirt Silberoxyd, schon in der Kälte. — Cu.C ... (bei 100°). Entsteht, neben dem basischen Salze $Cu.C_8H_{14}N_2O_7.CuO$, beim Kochen einer ... Oxyleuceïnlösung mit CuO. Man trennt beide Salze durch Alkohol, in welchem sich ... neutrale Salz löst. — Indigblau, kupferglänzend. Löslich in Alkohol. — $Cu.C_8H_{14}N_2O_7$ ... 100°). Graublaues Pulver, unlöslich in Alkohol.

CCLXVIII. Schwefelfreie Proteïde.

1. Colloïdin $C_{18}H_{30}N_2O_{12}$. Wurde von GAUTIER, CAZENEUVE, DAREMBERG ... 100) in einer enormen, colloïdartigen Geschwulst des Eierstockes nachgewiesen. ... loïdin fand sich darin in unlöslicher Form, ging aber, längere Zeit mit Wasser ... rührung, rasch beim Erhitzen mit Wasser auf 110°, in eine wasserlösliche Mod... über. Aus dieser Lösung wird das Colloïdin durch Alkohol und Tannin gefällt ... nicht durch Säuren und durch kein Metallsalz. Die Lösung gerinnt nicht beim ... giebt aber die MILLON'sche Proteïnreaktion.

2. Mucin (Schleimstoff). *Vorkommen.* In den Geweben der Weichthiere ... auch in den Geweben der Wirbelthiere (in den Sehnen — ROLLET, *J.* 1860, ... embryonalen Bindegewebe (Schleimgewebe), in der Kittsubstanz des reifen Binde... in den Speicheldrüsen, pathologisch in den Schleimgeschwülsten; ist ein Sek... Schleimdrüsen (EICHWALD, *A.* 134, 177). Nach MOROCHOWETZ (*J. Th.* 1877, 3... Chondrin ein Gemenge von Mucin und Glutin. — *Darstellung.* Man zerschlägt ... häuse von Weinbergschnecken (Helix pomatia), zerschneidet die Thiere möglichst klein ... sie mit Glaspulver und bringt den Brei auf ein Filzfilter. Der Brei wird mi... Wasser ausgewaschen, so lange die Lösung durch überschüssige Essigsäure gefällt w... Niederschlag trocknet man auf Filtrirpapier und entfettet ihn durch Aether (WÄLCHLI ... 17, 75). EICHWALD reinigt das Mucin durch Lösen in überschüssigem, drei- bis vie... dünntem Kalkwasser und Fällen der Lösung mit viel Essigsäure. — Von den Epithelien ... frische Rindsgalle wird in einem Becherglase mit einem Glasstabe fortwährend umge... dann allmählich etwas Essigsäure zugefügt. Das gefällte Mucin bleibt am Glasstabe h... wird erst mit essigsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser gewaschen. Dann wird ... in einer 1—2 procentigen Sodalösung (1 l auf $1^1/_2$ g Mucin) durch Schütteln gelöst und ... trirte Lösung durch Essigsäure gefällt (LANDWEHR, *H.* 5, 374). — Wird aus den ... (durch Alkohol u. s. w.) flockig niedergeschlagen. Unlöslich in Wasser; quillt ... stark auf und vertheilt sich darin zu einer zähen, fadenziehenden Flüssigkeit. ... in Alkohol, Essigsäure (selbst starker), Oxalsäure und sehr verdünnten Min... Vollkommen löslich in concentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser ... Leicht löslich in verdünnten Alkalien und Erden. Wird aus der Lösung in ... durch Alkohol gefällt; der Niederschlag löst sich in Wasser und ist also wohl ... salz. Bleibt Gallenmucin längere Zeit unter Alkohol stehen, so geht es in ... Albumin über. Mucin löst sich leicht in Salzlösungen, in Seifenlösung und in ... gallensaurer Salze. Von einer $^1/_2$ procentigen Sodalösung wird Mucin kaum ... Bei längerem Stehen mit Kalkwasser oder Alkalien geht aber Mucin in Albu... von Säuren wird es in Syntonin umgewandelt. Eine essigsaure Mucinlösung

durch gelbes Blutlaugensalz, Jodquecksilberkalium, Phosphorwolframsäure und die schwerer Metalle, wohl aber durch Tannin. Mucin wird durch Bleiessig und NH_3 . Diffundirt nicht durch Pergamentpapier. Giebt die MILLON'sche Proteïnreaktion. ckenmucin zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein Albuminat inen in Alkohol löslichen Körper, der FEHLING'sche Lösung leicht reducirt (EICH-). Nach OBOLENSKY (*J. Th.* 1871, 20) ist dieser reducirende Körper stickstoffhaltig, ich in absolutem Alkohol, inaktiv und nicht gährungsfähig. Der reducirende Körper vom beigemengten Achrooglykogen her (LANDWEHR, *H.* 6, 75). Gallenmucin mit Säuren keinen solchen Körper, wohl aber Mucin aus Submaxillardrüsen (LAND-). Bei der Fäulniss durch Pankreas entstehen NH_3, Buttersäure und ein CuO render Körper (WÄLCHLI).

Analysen: 1. EICHWALD (aus Weinbergschnecken). — 2. SCHERER (*A.* 57, 199 — enschlichem Schleim). — 3. OBOLENSKY (aus der Submaxillardrüse). — 4. HILGER . [2] 17, 75 — aus der schlauchförmigen Lederhaut von Holoturien). — 5. JERN- (*J. Th.* 1880, 35 — aus menschlichen Nabelsträngen). — 6. LANDWEHR (*H.* 5, aus Rindsgalle).

	1. (bei 110°)	2. (bei 100°)	3.	4.	5.	6.
	48,9	50,6	52,2	48,8	51,33	53,09
	6,8	6,6	7,3	6,9	6,63	7,6
	8,5	10,1	11,9	8,8	14,13	13,8
	—	—	—	—	1,04	1,1

etalbumin (Pseudomucin) (HAMMARSTEN, *H.* 6, 195). *Vorkommen.* In rialflüssigkeiten (SCHERER, *A.* 82, 135). — *Darstellung.* Man versetzt die Ovarialgkeit mit etwas mehr als dem doppelten Volumen Alkohol und rührt mit einem Glasstabe Das Metalbumin bleibt am Glasstabe hängen; man zerreibt es unter Alkohol und wäscht it Alkohol und dann mit Aether (H.). — Feines, sehr hygroskopisches Pulver. Löst leicht und völlig in Wasser zu einer etwas opalisirenden Flüssigkeit. Die wässrige ng ist schleimig, schwer filtrirbar. Alkohol erzeugt darin eine langfaserige Fällung, beim Stehen unter Alkohol nur sehr schwer die Löslichkeit in Wasser einbüfst. Die rige Lösung gerinnt nicht beim Sieden und wird nicht gefällt durch Essigsäure, Cl, und $MgSO_4$. Mit Essigsäure und gelbem Blutlaugensalz entsteht keine Fällung, dern die Flüssigkeit wird nur dickflüssiger, schleimig. Giebt mit Bleiessig eine flockige, berschüssigem Bleiessig lösliche Fällung. Wird durch MILLON's Reagenz rothbraun rbt. Liefert beim Kochen mit verd. Säuren einen CuO reducirenden Zucker. Zumensetzung; $C = 49,4$; $H = 6,8—7,1$; $N = 10,3$; $S = 1,25$; Asche $= 1,1—1,4\%$.

Paralbumin. *Vorkommen.* In Ovarialcysten (SCHERER, *A.* 82, 135). Wurde L. LIEBERMANN (*J. Th.* 1875, 35) in einer Cyste der Halsgegend und von HILGER 160, 338) zweimal in Ascitesflüssigkeiten aufgefunden. — Unterscheidet sich vom Albumin urch, dass die mit Essigsäure angesäuerte, wässrige Lösung beim Kochen nicht grobe cken abscheidet, sondern stets milchig trübe bleibt und dass beim Erwärmen mit vernter Salzsäure (selbst von $0,1\%$) ein CuO reducirender Körper (Zucker?) auftritt UPPERT, *Fr.* 16, 248). Wird aus der wässrigen Lösung durch CO_2 und durch Alkohol gelt. Der Niederschlag durch CO_2 ist unlöslich in Kochsalzlösung, wird aber durch erschüssige Essigsäure, sehr verdünnte Salzsäure und Kalilauge aufgenommen. Der koholniederschlag ist faserig, löst sich in Wasser (charakteristisch). Die schwach alische Lösung von Paralbumin ist linksdrehend (= — 59 bis — 64° — HOPPE, *J.* 64, 617). Paralbumin wird durch $MgSO_4$ nicht gefällt. Da Paralbumin beim Kochen it verdünnter Schwefelsäure dieselben Produkte (Leucin, Tyrosin, ein Albuminat und en CuO reducirenden Körper) liefert wie Mucin, so hielt OBOLENSKY (*J. Th.* 1871, 16) s Paralbumin für ein Gemenge von Mucin und Albumin (vrgl. auch PLOSZ, *J. Th.* 71, 15). Aus den Analysen des Paralbumins ($C = 50,2—52,3$; $H = 6,8—7,2$; $N = 11,2$ $—14,5$; $S = 1,7—1,8\%$) und dem Verhalten desselben folgt aber, dass das Paralbumin ein emenge von Metalbumin, Serumalbumin und Globulin ist (HAMMARSTEN, *H.* 6, 216).

Fibroïn $C_{15}H_{23}N_5O_6$. *Vorkommen.* Bildet den Hauptbestandtheil (66%) der eide (MULDER, *Berz. Jahresb.* 17, 380). Daneben ist in der Seide Leim enthalten. — *arstellung.* Man lässt Rohseide 18 Stunden lang mit Natronlauge (von 5%) stehen und äscht dann das Ungelöste mit verd. Salzsäure (1 Thl. rauchende Säure, 20 Thle. H_2O) STÄDELER, *A.* 111, 12). — Bei 120° getrocknete Seide wird sechsmal je 2—3 Stunden lang it Wasser auf 133° erhitzt und dann nach einander mit absolutem Alkohol und Aether behandelt (CRAMER, *Z.* 1866, 23). — Blassgelbe, glänzende, der Seide gleichende Masse.

Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten, kalten Alkalien. Lös... Kalilauge und leicht in conc. Mineralsäuren. Löslich in kochendem Eis... oxydammoniak und in Nickeloxydulammoniak. Liefert beim Kochen ... Schwefelsäure Leucin und Tyrosin (WALTENBERGER, *J.* 1853, 616; ... bei längerem Kochen Glycin (CRAMER). Beim Kochen von Fibroïn mit ... bildet sich Sericinsäure $C_{15}H_{30}N_4O_7$ (S. 788). Beim Erhitzen mit Baryt... Wasser auf 150—180° werden CO_2, NH_3, Essigsäure, Oxalsäure und Amid... bildet, nach der Gleichung $C_{71}H_{107}N_{24}O_{25} + 23H_2O = CO_2 + 3NH_3 + \frac{1}{2}C_2H_4O_2 - ...$ $+ C_{68}H_{141}N_{21}O_{43}$ (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J.* 1875, 882).

6. Seidenleim (Sericin) $C_{15}H_{25}N_5O_8$. *Vorkommen.* In der Seide ... — *Darstellung.* Man kocht Seide 3 Stunden lang mit Wasser, fällt die Lösung ... zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit H_2S und fällt aus der genügend conc. Lös... wenig Alkohol, Beimengungen und dann, durch mehr Alkohol, Seidenleim (CRAMER). — ... (*J.* 1869, 1146) erschöpft Seide mit 2 procentiger Salzsäure, kocht das Ungelöste mit Wa... fällt die wässrige Lösung mit Alkohol. — Durchsichtige, leimartige Masse. Quillt ... stark auf und löst sich in heifsem Wasser leichter als Glutin. Eine selbst 1 proc... Lösung gelatinirt beim Erkalten; durch anhaltendes Kochen, oder Zusatz von ... Essigsäure oder Kali, wird das Gelatiniren verhindert. Wird durch Tannin, ... sulfat und die Salze der meisten schweren Metalle gefällt, nicht aber durch ... und Blutlaugensalz. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Tyrosin (S. 465), sehr wenig Leucin und kein Glycin (CRAMER). Verhält sich gegen ... wie Fibroïn (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS).

Seide. Seide löst sich in Nickeloxydulammoniak, Baumwolle nicht (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21). Seide löst sich leicht in Kupferoxyammoniak (SCHWEIZER, *J.* 185..., die Auflösung wird durch Säuren und Salze nur sehr unvollständig gefällt (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 26). Nach OZANAM (*Fr.* 2, 83) löst sich Seide in Kupf... ammoniak viel langsamer als Baumwolle und Leinen. Bleibt ein gemischtes Gew... SCHWEIZER'scher Lösung liegen, so ist nach $\frac{1}{2}$ Stunden die Baumwolle gelöst, 24 Stunden die Seide, so dass jetzt nur noch Leinenfaser übrig bleibt. Seide ... in alkalischer Glycerinkupferlösung (16 g Kupfervitriol, 140—160 g Wasser, ... Glycerin vom spec. Gew. = 1,24 und Natronlauge, bis sich der Niederschlag ... (LÖWE, *J.* 1876, 924). Die Lösung wird durch HCl gallertartig gefällt. Uebergiesst ... Seide mit Natronlauge und setzt $CuSO_4$ zu, so entsteht — bei Kupferüberschuss — ... blaue, bei Ueberschuss von Seide eine violette oder rothe Lösung (VOGEL, ... *J.* 1860, 566). Seide löst sich leicht in einer warmen Chlorzinklösung von ... durch ZnO möglichst neutral gemacht ist; Wolle und Pflanzenfasern lösen sich nicht (PERSOZ, *Fr.* 2, 82).

Der gelbe Farbstoff der Rohseide ist verändertes (seines Blau beraubtes) ... phyll; aus grünlichen Cocons oder grünlicher Rohseide lässt sich unverändertes C... phyll ausziehen (PFEIFFER, *J.* 1872, 842).

Unterscheidung von Seide und Wolle von Pflanzenfasern. Seide, Wolle, auf einige Minuten in Pikrinsäurelösung getaucht und dann ausgewaschen, färben sich gelb, Pflanzenfasern nicht (POHL, *J.* 1852, 825). Ebenso verhält sich ... säurelösung (JACQUEMIN, *J.* 1874, 1031). Beim Erhitzen mit Zinnchlorid auf 13... schwärzen sich Baumwolle und Leinen, nicht aber Wolle und Seide (MAU... 1850, 691). — Unterscheidung von Seide und Baumwolle durch Nickeloxydul... (s. oben).

Unterscheidung von Seide und Wolle. Die Wolle ist schwefelhaltig; ... mit kalischer Bleioxydlösung (E. KOPP, *J.* 1871, 1103). Gewöhnliche Salp... löst Seide rasch, Wolle nicht (BARRESWIL, *J.* 1857, 649). Unterscheidung und T... von Baumwolle, Wolle und Seide: E. KOPP, *D.* 205, 563.

7. Hautfibroïn $C_{15}H_{23}N_5O_6$. *Vorkommen.* Findet sich in der thierischen H... wird derselben durch Essigsäure entzogen. Kalkwasser schlägt aus der essigsauren ... das Hautfibroïn nieder (REIMER, *J.* 1872, 1017). — Es löst sich in Alkalien, ab... in Kalkwasser. Verhält sich gegen Tannin und Eisensalze wie Coriin. Iso... Fibroïn.

8. Coriin $(C_8H_{10}N_2O_3)x$. *Vorkommen.* Findet sich in der frischen, thierisch... und ist die Substanz, welche das Zusammenkleben der Hautfasern bewirkt (R... 1872, 1016). — *Darstellung.* Man behandelt reine Haut mit Kochsalzlösung oder ... und fällt die Lösung durch Essigsäure. — Löslich in Alkalien und daraus durch ... fällbar, löst sich aber in überschüssiger Säure. Wird aus der alkalischen Lös...

. gefällt, der Niederschlag ist in überschüssigem Alaun löslich. Wird nicht gefällt Eisenchlorid, wohl aber vollständig durch basisches Eisenoxydsulfat. Wird von ■n oder Eichengerbsäure nur in saurer Lösung gefällt. Giebt nicht die Reaktionen ■roteïnkörper.

■ongin (Schwammsubstanz). *Vorkommen.* Bildet die organische Substanz der ■chwämme (POSSELT, *A.* 45, 192; CROOCKEWIT, *A.* 48, 43). Durch verdünnte Salzsäure ■ht man den Schwämmen Kalksalze; das Ungelöste hält, nach dem Behandeln ■Vasser, Alkohol und Aether:

	POSSELT	CROOCKEWIT
C	48,4	46,5
H	6,3	6,3
N	16,2	16,2
S	—	0,5.

■öst sich sehr langsam in kalter Natronlauge (von 5 %), leicht aber beim Kochen. ■rt beim Kochen mit Wasser keinen Leim. Leicht löslich in warmem Vitriolöl und ■chender conc. Salzsäure oder Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (STÄDELER, *A.* 111, Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) entstehen Glycin und Leucin, kein Tyrosin (ST.). Wird von Kupferoxydammoniak langsam verändert.

Conchiolin. *Vorkommen.* Findet sich in einigen Muschelschalen und, wie es ■nt, in der hornartigen Axe der Gorgonen (FRÉMY, *J.* 1854, 710). Bleibt, nach dem ■ndeln der Muschelschalen (Austern u. s. w.) mit HCl, Wasser, Alkohol und Aether ■löst zurück. — Hält C = 50,0; H = 5,9; N = 17,5 %. Wird durch Kochen mit ■ser nicht in Leim umgewandelt. Sehr langsam löslich in Alkalien und conc. ■en. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Leucin (SCHLOSSBERGER, ■860, 570).

Hyalin. *Vorkommen.* Bildet die derben, sehr elastischen, strukturlosen Häute Mutterblasen der Echinococcen (LÜCKE, *J.* 1860, 595). Die mit Wasser, Alkohol Aether gereinigten Hüllen halten, nach Abzug (von 15,8 %) Asche:

	C	H	N
Junge Häute . . .	44,1	6,7	4,5
Aeltere Häute . . .	45,3	6,5	5,2.

■slich in kaltem Wasser und Alkohol; löst sich in Wasser bei 150°. Die wässrige ■ng wird durch Alkohol, Bleiessig und Quecksilberoxydnitrat gefällt, nicht aber ■h Gerbsäure, $HgCl_2$, Blutlaugensalz. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefel■e Glukose.

Nucleïn $C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$. *Vorkommen.* Ist der Hauptbestandttheil der Kerne in Zellen des Eiters (MIESCHER, *J. Th.* 1871, 14). Findet sich in den Kernen der Blut■erchen von Vögeln und Schlangen (PLOSZ, *J. Th.* 1871, 14). Im Menschengehirn ■KSCH, *J. Th.* 1876, 215). An Albumin gebunden in den Leberzellen (PLOSZ, *J. Th.* ■, 182). An Protamin gebunden in den Samenfäden des Lachses und überhaupt in Spermatozoen (MIESCHER, *J. Th.* 1874, 337; SERTOLI, *J. Th.* 1872, 285). In den ■zellen (HOPPE s. dessen Medicin.-chem. Untersuch., 4. Heft, S. 486). In den Schimmel■n (STUTZER, *H.* 6, 572). — *Bildung.* Bleibt bei der Pepsinverdauung des (Milch-)Caseïns ■slich zurück (LIUBAWIN, *J. Th.* 1871, 14). — *Darstellung.* Aus Sperma. Das heifsem Alkohol erschöpfte Sperma wird mit 1 procentiger Salzsäure erschöpft, das Unge■ mit ½ procentiger Salzsäure gewaschen, in Natron gelöst, die Lösung mit HCl und Alkohol ■llt und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen (MIESCHER, *J. Th.* 1874, 344). — Aus ■otter, Caseïn. Die gehörig entfetteten Materialien werden mit, durch HCl angesäuerter, ■inlösung stehen gelassen, das Ungelöste in 1 procentiger Sodalösung aufgenommen, die ■ng mit HCl gefällt und der Niederschlag erst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen ■BAWIN, *Ж.* 11, 223; vrgl. MIESCHER, *J. Th.* 1871, 329). — Frisch gefälltes Nucleïn ■Sperma) ist farblos, amorph, etwas löslich in Wasser; die Lösung wird durch Säuren ■übt. Durch längeres Stehen, namentlich unter starkem Alkohol, wird Nucleïn ganz ■slich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkalien, Erden, Soda und Na_2HPO_4. Un■ch in Alkohol, Aether, Glycerin und in sehr verdünnten Säuren. Löst sich in conc. ■etersäure, in der Kälte, ohne Gelbfärbung; löst sich in conc. Salzsäure, die Lösung

wird durch Wasser sofort getrübt, nach einigen Minuten aber nicht [illegible] weder mit MILLON's Reagenz, noch mit $CuSO_4$ und Alkali Proteïnreaktion [illegible] Jod langsam und schwach gelb gefärbt. Die wässrige Nucleïnlösung wird [illegible] und $CuSO_4$ gefällt. Der Kupferniederschlag ist grün, flockig, unlöslich in [illegible] in NH_3. Nucleïn reagirt (auf Lackmuspapier) deutlich sauer, zerlegt [illegible] bildet Salze. Ausgezeichnet ist Nucleïn durch seine Resistenz gegen Verdauung [illegible]. In Wasser quillt Nucleïn nicht auf. Durch verdünnte Säuren wird Nucleïn [illegible] der Kälte allmählich zersetzt, rascher beim Kochen mit Wasser und [illegible] Alkalien oder Erden. Hierbei scheiden sich phosphorsaure Salze ab. — [illegible] Nucleïn: 1. Aus Caseïn (LIUBAWIN). — 2. Aus Lachssperma (MIESCHER). — [illegible] (HOPPE). — 4. Aus Eidotter (WORM, *J. Th.* 1873, 33). — 5. Aus dem [illegible] Stieres (MIESCHER). — 6. Aus Hefe (HOPPE), — 7. Aus Hefe (KOSSEL, *H.* [illegible]) — 8. Aus Menschengehirn (JACKSCH).

$C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	36,0	48,0	36,1	49,6	—	—	43,0	40,8	50,6
H	5,0	6,6	5,2	7,1	—	—	6,1	5,3	7,6
N	13,0	14,4	13,1	15,0	—	16,4	15,3	16,0	13,2
P	9,6	2,9	9,6	2,3	7,9	7,2	2,6	3,3—6,3	1,9

Die Nucleïne aus Mohnkuchen, Erdnufskuchen, Rapskuchen, Baumwoll[illegible] Fleischfuttermehl haben einerlei Zusammensetzung. In denselben kommen [illegible] Phosphor, 19 Thle. Stickstoff und 5 Thle. Schwefel. Im Nucleïn aus Palmk[illegible] ist aber das Verhältniss von P : N : S = 1 : 18 : 3 und im Hefennucleïn = [illegible] (KLINKENBERG, *H.* 6, 566).

Durch Fällen einer ammoniakalischen Spermanucleïnlösung mit $BaCl_2$ und [illegible] hielt MIESCHER einen Niederschlag mit 22 % Ba, so dass er das Nucleïn [illegible] als eine vierbasische Säure betrachtet. Die aufserordentlichen Schwankungen [illegible] Zusammensetzung der Nucleïne deuten darauf hin, dass dieser Körper wohl [illegible] menge ist. Durch fraktionnirtes Lösen von Eidotternucleïn in 2 procentiger [illegible] beobachtete WORM, dass der gelöste Antheil 7,9 %, der ungelöste Antheil bloſs [illegible] phor enthielt. Durch fraktionnirtes Fällen einer Lösung von Caseïnnucleïn in [illegible] HCl fand LIUBAWIN, dass die ersten Niederschläge ärmer an Phosphor sind [illegible] letzten. Die Nucleïne zeigen aber auch nicht immer ein übereinstimmendes [illegible] entweder sind diese Unterschiede auf Rechnung von Beimengungen zu setzen [illegible] hat es mit verschiedenen Nucleïnen zu thun. So ist das Lachsspermanucleïn [illegible] lich in Wasser, das Caseïnnucleïn selbst in siedendem fast gar nicht. Letzteres [illegible] nicht die MILLON'sche Proteïnreaktion, wohl aber Ersteres und auch das Eid[illegible] Spermanucleïn wird von Pepsin sehr schwer angegriffen, Caseïnnucleïn hingegen [illegible] weshalb auch die Ausbeute an Caseïnnucleïn stets gering ist. Beim Kochen [illegible] nucleïn mit Wasser gehen freie Phosphorsäure und ein Albuminat in Lösung. [illegible] das Pepsin auf Caseïn einwirkt und je mehr Pepsin angewandt wird, um so phos[illegible] fällt das Nucleïn aus (LIUBAWIN). Aus der Lösung von Caseïnnucleïn in [illegible] werden durch Bleizucker Niederschläge (16—21 % Blei enthaltend) gefällt, die [illegible] in Essigsäure lösen, aber vollständig (zur trüben Flüssigkeit) in Ammoniak (Li[illegible] *Ж.* 11, 267). Beim Kochen von Hefenucleïn wird freie Phosphorsäure ab[illegible] aber weder NH_3 noch CO_2. Gleichzeitig scheidet sich ein phosphorfreier, albu[illegible] Körper aus (KOSSEL). Frisch gefälltes Hefenucleïn löst sich beim Kochen mit [illegible] vollständig; die Lösung hält Xanthin, ziemlich viel Hypoxanthin, ein Albumin[illegible] aus der Lösung durch Steinsalz gefällt wird) und einen peptonartigen Körper [illegible] *H.* 4, 290). Beim Kochen von Caseïnnucleïn mit Wasser wird kein Hypoxanthin [illegible] schieden (LOEW, *J. Th.* 1880, 148).

13. Invertin Ist der Rohzucker invertirende Bestandtheil der Hefe (LIEBIG, [illegible] 8; HOPPE, *B.* 4, 810; GUNNING, *B.* 5, 821; DONATH, *B.* 8, 795). — *Darstellung.* [illegible] Presshefe wird bei höchstens 40° getrocknet, dann feingepulvert 6 Stunden lang auf [illegible] erhitzt, hierauf mit Wasser zum Brei angerührt und 12 Stunden lang bei 40° digerirt [illegible] filtrirt und gieſst das Filtrat in das 5—6 fache Volumen Alkohol (von 95 %). Der mit [illegible] gewaschene Niederschlag giebt nun an Wasser nur Invertin ab, das man wieder durch [illegible] (5—6 Vol.) fällt und mit absolutem Alkohol wäscht (M. BARTH, *B.* 11, 476). Durch [illegible] holtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol büſst das Invertin an fermentirende[illegible] ein (A. MAYER, *J. Th.* 1881, 449, 450). — Weiſses Pulver, löslich in Wasser. Die [illegible] Lösung reagirt neutral und giebt beim Kochen mit Essigsäure und NaCl keinen [illegible] schlag. Giebt mit $CuSO_4$ und NaOH keine rothe Färbung. Wird durch Blei[illegible]

lberoxydulnitrat gefällt, nicht aber durch gelbes Blutlaugensalz. Der Bleiniederist in Essigsäure unlöslich. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ucin. 1 Thl. Invertin vermag bis zu 760 Thln. Rohrzucker zu invertiren (BARTH). nentirende Wirkung des Invertins ist am gröfsten bei 52—53° (KJELDAHL, *J. Th.* 48), bei 31—48° (A. MAYER). Bei 51—55° verliert Invertin die Fähigkeit zu iren, doch hängt diese Tödtungstemperatur von der Concentration der Zuckeru ab. Je höher die Concentration ist, um so höher liegt die Tödtungstemperatur .YER). Trocknes Invertin verändert sich nicht bei 100°. Invertin wirkt auf , Dextrin, lösliche Stärke, Inulin und Gummin nicht ein. Es wird von Alkalien cht zersetzt. Hält nach Abzug von 22 % Asche (die MgO, CaO, KHO und enthält): C = 43,9; H = 8,4; N = 6,0; S = 0,6 % (BARTH).

koproteïn $C_{25}H_{42}N_6O_9$. *Vorkommen.* In den Fäulnissbakterien; in der Bier-ENCKI, SCHAFFER, *J. pr.* [2] 20, 454). Findet sich nicht in Schimmelpilzen :, *J. pr.* [2] 23, 419). — Durch verdünntes Alkali wird aus Bierhefe ein Albuminat $_3O_3$ ausgezogen (SCHÜTZENBERGER, DESTREM, *J.* 1879, 1006). — *Darstellung.* e Bakterien (erhalten durch Versetzen von Gelatinelösung mit Pankreas) werden mit 50 alilösung (von ½%) einige Stunden auf 100° erwärmt, die filtrirte Lösung mit ver-Salzsäure angesäuert und mit festem Steinsalz gefällt. Der Niederschlag wird mit ge-Kochsalzlösung gewaschen, bei 100° getrocknet und dann mit wenig Wasser übergossen, das beigemengte Kochsalz sich löst. — Ein Pfund Presshefe wird in 4—5 Thln. entiger Salzsäure einige Minuten lang gekocht, die filtrirte Lösung durch festes Steinsalz und der Niederschlag nach einander mit Kochsalzlösung, Alkohol, Aether und Wasser en. — Frisch gefälltes Mykroproteïn bildet amorphe Flocken und ist in Wasser, und Alkalien löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Löst sich, nach dem n bei 100°, nicht mehr vollständig in Wasser. Die Lösung in Kali ist links-l ($\alpha = -79°$). Unlöslich in Salzlösungen, leicht löslich in heifsen, verdünnten Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Alkohol, wohl aber durch Pikrin-Tannin, $HgCl_2$, gelbes Blutlaugensalz. Giebt mit HNO_3 nicht die Xanthoproteïn-, färbt sich aber mit MILLON's Reagenz roth und liefert mit $CuSO_4$ und NaOH lette Färbung. Wird von Säuren in Pepton verwandelt. Liefert beim Schmelzen Thln.) Kali: NH_3, Amylamin, Phenol (0,15% vom Gewicht des Mykroproteïns), nsäure (38%), Leucin, sowie Spuren von Indol und Skatol (SCHAFFER, *J. pr.* [2]).

CCLXIX. Umwandlungsprodukte der Albuminate.

onin (Parapepton) $C_{144}H_{224}N_{36}SO_{42}$ (BOEDEKER). *Bildung.* Entsteht beim n von Myosin in verdünnter Salzsäure (KÜHNE) oder von (nicht koagulirten) naten in concentrirter Salzsäure, daher auch beim Behandeln von Fibrin (Fleisch) zsäure (LIEBIG, *A.* 73, 125). Die Bildungen von Syntonin aus Myosin erklärt rch eine Abspaltung von Kalk aus Myosin (DANILEWSKY, *H.* 5, 170). — *Dar-g.* Fein zerhacktes, mit Wasser gewaschenes und ausgepresstes Fleisch wird mit Salz-on 0,1%) kalt ausgezogen und die filtrirte Lösung durch Alkali neutralisirt (LIEBIG). — t koagulirtes Eiweifs oder Fibrin in rauchender Salzsäure und fällt aus der Lösung, durch salzsaures Syntonin. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst und durch Soda gefällt *J.* 1864, 617). — Verhalten des Syntonins: DANILEWSKY, *H.* 5, 179. — Frisch ge-Syntonin ist flockig, gallertartig; unlöslich in Wasser, NaCl und Salmiaklösung)—20%), leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure, in kohlensauren Alkalien. zsaure Lösung ist linksdrehend; $\alpha = -72°$. Die Lösung in Natron wird durch HNO_3 und CO_2 gefällt, jene in NH_3 aber nicht (EICHWALD, *J.* 1869, 803). beim Liegen unter Wasser die Löslichkeit in Salzsäure und in Kalkwasser. Das wasser unlösliche Syntonin wandelt sich beim Erwärmen mit Natronlauge (von uf 35—45° in gewöhnliches Syntonin um (D.). Mit Kalk verbindet sich Syntonin osin. Wird aus essigsaurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz völlig gefällt; derschlag ist kalifrei und hält auf 108 Thle. $4HCy.FeCy_2$ 1580 Thle. Syntonin KER, *A.* 111, 201). Wird aus salzsaurer Lösung durch Kaliumplatincyanür gefällt; lerschlag hält 5,6% (SCHWARZENBACH, *A.* 144, 68), 3,9—4,2% Platin (DIAKONOW, , 237). Wird beim Erhitzen mit Alkalien, selbst sehr verdünnter Sodalösung, ilialbuminat umgewandelt (MÖRNER, *J. Th.* 1877, 10). Im Verhalten gegen smittel zeigt das Syntonin aus Fibrin einige **Unterschiede vom Syntonin aus**

Hühnereiweiſs oder aus den Muskeln des Hechtes; das Fibrinsyntonin näher an Alkalialbuminaten (MÖRNER).

2. Peptone. Als Peptone bezeichnet man die löslichen Umwandlungsprodukte ... mente: Pepsin (Magensaft, Magenverdauung) und Pankreasferment. In ... findet sich Pepton im Harn bei verschiedenen Krankheitsprocessen (HOFMEISTER ... 265). Auch im Eiter scheint ein Eisweiſspepton vorzukommen; jedenfalls ... lebende Eiterzelle das Vermögen groſse Mengen Pepton zu bilden (HOFMEISTER ... 268). Die Albuminate werden überhaupt durch Berührung mit pflanzlichen oder ... schen Geweben (z. B. Lungen- und Nierengewebe) in Pepton umgewandelt (PÖHL ... 14, 1355). — Die aus verschiedenem Material dargestellten Peptone besitzen ... dieselbe Zusammensetzung und zeigen meist auch ein übereinstimmendes Verhalten ... ist aber zu bemerken, dass das Albuminpepton eine schwächere und das ... eine stärkere Linksdrehung zeigt, wie das Fibrinpepton (HENNINGER, *J. Th.* ... Die in einer concentrirten Fibrinpeptonlösung durch Essigsäure und NaCl oder ... NHO_3 bewirkte Färbung löst sich mit Leichtigkeit beim Erwärmen. Die Lösung ... sich nicht beim Kochen, aber beim Erkalten scheidet sich alles Pepton wieder ... (ADAMKIEWICZ, *J. Th.* 1878, 22). Diese Reaktion gelingt nicht mit Albuminen (MALY, *J. Th.* 1878, 22). Pepton hat eine kleinere Verbrennungswärme ... Eiweiſs (DANILEWSKY, *J. Th.* 1881, 9).

Obgleich die Zusammensetzung der Peptone sich nur wenig von derjenigen der Stammsubstanzen entfernt (MALY, *J. pr.* [2] 11, 112) für Fibrin: C = 52,5; H = ... N = 17,3 und für das daraus dargestellte Pepton: C = 51,4; H = 7,0; N = 17,... so ist die Peptonbildung doch auf eine Hydratation der Proteïnkörper zurückzuführen. DANILEWSKY (*Ж.* 13, 19; *J.* 1880, 1043) wandelte gewogene Mengen Albumin durch ... wogene Mengen) Pankreatin um und beobachtete (durch Wägen der bei 100° getrockneten Produkte, unter Anwendung der erforderlichen Correktionen), dass je 100 Thle. peptonisirtes Albumin im Mittel 6,2% Wasser aufgenommen hatten. Bei der Peptonbildung (vermittelst Pepsin oder Trypsin) lassen sich drei Hydratationsvorgänge wahrnehmen (DANILEWSKY, *J. Th.* 1881, 32). [Bei der Peptonbildung wird weder ... (HOPPE, KISTIAKOWSKY, *J. Th.* 1876, 36), noch NH_3 (KOSSEL, *J. Th.* 1876, 35) abgeschieden].

Damit in Uebereinstimmung steht auch die Thatsache, dass Pepton, durch Erhitzen für sich auf 160—170° (HOFMEISTER, *H.* 2, 206) oder mit Essigsäureanhydrid ... (HENNINGER, *J. Th.* 1878, 25) in einen proteïnartigen Körper umgewandelt wird, ... fast ganz wie Syntonin verhält. — Nach PÖHL (*B.* 14, 1355) kann Pepton schon ... Behandeln mit Alkohol und Alkalisalzen in fällbares Eiweiſs zurückverwandelt werden.

1. **Propepton** (Hemialbumose). *Vorkommen.* Im osteomalacischen Harne (BENCE JONES, *J.* 1847/8, 930). Im Knochenmark (?) (FLEISCHER, *J. Th.* 1880, 32). — *Bildung.* Ist das erste Umwandlungsprodukt von Fibrin durch Verdauungsfermente (KÜHNE, *J. Th.* 1876, 180; SCHMIDT-MÜLHEIM, *J. Th.* 1880, 23; ADAMKIEWICZ, *J. Th.* 1880, 22). — *Darstellung.* 50 g käufliches Peptonum siccum werden in ... einprocentiger Kochsalzlösung in der Wärme gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und aufgekocht. Zum Filtrate setzt man, nach dem Erkalten, festes Kochsalz (etwa ... pro 100 ccm), bis ein Theil des Salzes ungelöst bleibt. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Kochsalzlösung, löst ihn in 300 ccm warmen Wassers, fällt mit viel NaCl und etwas Essigsäure und bringt die wässrige Lösung des Niederschlages auf den Dialysator. Die filtrirte Flüssigkeit im Dialysator wird eingeengt und durch absol. Alkohol gefällt (E. SALKOWSKY, *J. Th.* ... 26; vrgl. PEKELHARING, *J. Th.* 1880, 28). — Pulver; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem. Fast aschefrei. Linksdrehend. Wird durch 14stündiges Erhitzen auf ... unlöslich in Wasser. Durch wenig Alkali oder Säure bleibt eine heiſs bereitete Propeptonlösung auch in der Kälte klar; durch Neutralisation fällt der gelöste Antheil aus. Wird aus ... Lösungen durch Salpetersäure gefällt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Alkohol, so wird er krystallinisch; beim Eintrocknen wandeln sich aber die Krystalle in ... um (SCH.). Der durch HNO_3 bewirkte Niederschlag löst sich beim Erwärmen unter intensiver Gelbfärbung und fällt beim Erkalten wieder aus. Wird aus den Lösungen auch durch Essigsäure und NaCl oder Essigsäure und Blutlaugensalz gefällt; die Niederschläge lösen sich aber in der Wärme und fallen beim Erkalten wieder aus (Unterschied von Albumin). Durch NaCl ist die Fällung weniger vollständig, als durch Zusatz ... Essigsäure. Wird von Eisenoxydacetat (SCHMIDT-M., *J. Th.* 1880, 173) und von Phosphorwolframsäure gefällt. Geht bei weiterer Behandlung mit Pepsin in Pepton über.

2. **Pepton.** *Darstellung.* Man löst entfettetes Fibrin durch salzsaure Pepsinlösung, neutralisirt (nach 2—3 Tagen) mit Soda, kocht auf, filtrirt und bringt das eingedunstete Filtrat

alysator. Der Dialysatorinhalt wird mit Alkohol gefällt (MALY, *J. pr.* [2] 11, 107). H (*H.* 1, 282) reinigt dass Weifse von Hühnereiern durch Behandeln mit einprocentiger säure, Waschen mit kochendem Wasser und löst es dann durch Digeriren mit phosphoriger Pepsinlösung (mit 0,65 % H_3PO_4) bei 40°. Nach einigen Stunden wird die Lösung $PbCO_3$ neutralisirt, das Filtrat durch H_2S entbleibt, dann im Wasserbade concentrirt starkem Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser en mit Alkohol gereinigt und schliefslich durch Aether entfettet. — Nach HENNINGER 378, 23) wird entfettetes Caseïn oder Albumin (beide durch Dialyse gereinigt) oder (mit tiger Salzsäure behandeltes) Fibrin mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure %) bei 44° digerirt, die Lösung mit Baryt neutralisirt, bei 60—90° verdunstet und ässrigen Alkohol zunächst Farbstoffe gefällt und dann durch Alkohol (von 98 %)

rbreitung des Peptons im Thierkörper: HOFMEISTER, *H.* 6, 51, 59. n: 1. Eiweifspepton (HERTH); 2. Eiweifspepton (HENNINGER); 3. Fibrinpepton 4. Fibrinpepton (HENNINGER); 5. Caseïnpepton (HENNINGER).

	1.	2.	3.	4.	5.
C	52,3	52,3	52,5	51,4	52,1
H	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
N	16,6	16,4	17,3	16,7	16,1.

ıwefelgehalt des Peptons ist ebenso grofs wie in den Albuminaten: er beträgt KOSSEL, *J. Th.* 1876, 36). Die durch fraktionnirtes Fällen erhaltenen Peptonhläge besitzen einerlei Zusammensetzung (HERTH; HENNINGER).

ton löst sich sehr leicht in Wasser und wird daraus durch Alkohol in farblosen Flocken velche nach dem Trocknen eine gummiartige, rissige Masse bilden. Die Löslichkeit tons in Wasser wird weder durch langes Verweilen unter Alkohol, noch durch mit Alkohol vermindert. Pepton ist unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. srige Lösung wird nicht gefällt durch Säuren, Alkalien oder Alkalisalze: auch urch Essigsäure und Blutlaugensalz (Unterschied von Proteïnkörpern). Pepton fällt durch ammoniakalische Bleizuckerlösung, durch $HgCl_2$, Phosphormolybdän-BRÜCKE, *Z.* 1871, 60), Pikrinsäure, Tannin, $PtCl_4$, durch Jodquecksilber-Jodkalium, sser (TANRET, *J. Th.* 1881, 131). Pepton wird nicht gefällt durch Bleiacetat oder SCHULZE, BARBIERI, *J. Th.* 1881, 34). — Die Lösung von Pepton in Eisessig it Mineralsäuren schleimige, in Wasser lösliche Niederschläge, welche aus einer ung des Peptons mit der angewandten Säure (HCl, HNO_3, H_2SO_4) bestehen NGER). — Verhalten des Peptons: ADAMKIEWICZ, *J. Th.* 1877, 28; 1878, 21.

aktionen auf Pepton. Die eisessigsaure Peptonlösung nimmt auf Zusatz von dieselbe violette Färbung an und zeigt dasselbe Absorptionsspektrum, wie die Lösung der Albuminate (ADAMKIEWICZ, *B.* 8, 162). — Versetzt man eine reine ösung mit etwas Natronlauge und giebt 1—2 Tropfen einer höchst verdünnten, blosen Kupfervitriollösung hinzu, so tritt eine deutliche, blassrosa Färbung ein; genwart von Albuminaten ist die Lösung violett und bei Anwendung reiner nate rein blau gefärbt. Bei dieser Reaktion ist jeder Ueberschuss an Kupferzu vermeiden (GORUP, *B.* 8, 1512; vrgl. BRÜCKE, *Z.* 1871, 61).

psin. Ist das lösliche, verdauende Ferment in der Magenschleimhaut. — *Darstellung.* äparirte und zerkleinerte Magenschleimhaut eines Schweines oder Kalbes wird mit ver-Phosphorsäure ausgezogen und die Lösung mit Kalk gefällt (BRÜCKE, *J.* 1861, 789). derschlag löst man in verdünnter Salzsäure und bringt die Lösung in einen Dialysator. werden die Salze der Lösung entzogen, und man erhält eine sehr wirksame Verdauungsit, die trotzdem sehr arm an festen Stoffen ist (MALY, *J. pr.* [2] 11, 104). — Nach r (*J.* 1870, 894) bleibt die zerkleinerte Magenschleimhaut (8 Tage lang) mit Glycerin hrung. Dann wird die Lösung durch Alkohol gefällt und der Niederschlag in salztigem Wasser (4—8 ccm rauchender Salzsäure auf 1 l Wasser) gelöst. Eine sehr wirkrdauungsflüssigkeit erhält man durch 6—8-stündiges Ausziehen der zerkleinerten Magenaut mit ½—1 l salzsäurehaltigen Wassers (das Ausziehen der Schleimhaut kann 5—6 einer gleichen Menge salzsäurehaltigen Wassers wiederholt werden). — Für die Darim gröfseren Mafsstabe wird der salzsaure Auszug der Magenschleimhaut durch NaCl und der abgepresste Niederschlag mit Milchzucker versetzt (behufs Anwendung in der (SCHEFFER, *J. Th.* 1873, 150). — Prüfung: PETIT, *J. Th.* 1880, 309. Pepsin vom ist zehnmal so wirksam als das vom Schaf (PETIT). Pepsin äufsert seine nde Kraft besonders in Gegenwart von etwas freier Salzsäure; bei Anwendung —0,4 % Pepsin am meisten mit 0,03—0,07 % Salzsäure (PETIT). Alkalien verdie Wirkung des Pepsins.

Pepsinogen. Nach EBSTEIN und GRÜTZNER (*J. Th.* 1873, 172) finden [illegible] Hauptzellen des Fundus, resp. in den Drüsenzellen des Pylorus kein freies Pepsin [illegible] Pepsinogen, eine Verbindung von Pepsin mit Albuminaten. Spaltet man [illegible] Verbindung, durch NaCl, das Pepsin ab, so bleibt das Albuminat intakt, [illegible] aber Salzsäure, so erfolgt mit der Bildung von freiem Pepsin zugleich die [illegible] Albuminate. Nach LANGLEY (*J. Th.* 1881, 275) enthält die Magenschleimhaut [illegible] sinogen und höchstens Spuren von Pepsin. Durch Sodalösung (von $^1/_2$—1$^0/_0$) [illegible] sehr schnell zerstört, Pepsinogen aber nur langsam angegriffen.

Peptone durch Pankreasverdauung. In der frischen (lebenden) Bauch[illegible] drüse ist meist kein Eiweifs verdauendes Ferment (Pankreatin) vorhanden. [illegible] Zymogen, das durch Erwärmen mit Wasser oder durch Behandeln mit Säu[illegible] nicht mit Alkalien) Pankreatin abspaltet (HEIDENHAIN, *J. Th.* 1875, 176; vrgl. WEISS, *J. Th.* 1876, 177). Bleibt das Pankreas 24 Stunden liegen, so ist das in Pankreatin übergegangen. Zymogen und Pankreatin können der Drüse durch entzogen werden. Die Umwandlung von Zymogen in Pankreatin erfolgt durch l[illegible] langes Einleiten von Sauerstoff in eine Zymogenlösung, ebenso durch Wasserstoff[illegible] am raschesten aber durch Platinmoor. Die Pankreatinbildung ist daher wahr[illegible] auf eine Oxydation zurückzuführen (PODOLINSKI, *J. Th.* 1876, 175). In Gegen[illegible] Salzen, besonders von Soda, löst Pankreatin Albuminate (Fibrin u. s. w.) unter [illegible] von Pepton, Leucin und Tyrosin.

KÜHNE (*J. Th.* 1876, 178) hat das fibrinverdauende Pankreasferment Try[illegible] nannt. Zu seiner Darstellung wird der Drüsenextrakt mit Alkohol gefällt, d[illegible] schlag in Wasser bei 0° gelöst, mit absolutem Alkohol gefällt, der Niederschlag [illegible] centiger Essigsäure digerirt, die filtrirte Lösung mit Soda neutralisirt und die nochm[illegible] Lösung bei 40° verdunstet. Durch Dialyse und wiederholte Fällung mit Al[illegible] das Trypsin gereinigt. — Das Trypsin ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in [illegible] Löst beim Erwärmen Fibrin fast momentan und in sehr grofser Menge. [illegible] Alkalien nicht verändert. Wird aus der Lösung durch Salicylsäure gefällt ([illegible] *Th.* 1876, 272). Wirkt nicht auf Stärke. Bei der Einwirkung auf Collagen [illegible] Leimpepton, aber weder Glycin, noch Leucin. Beim Kochen mit Wasser [illegible] Trypsin in 20$^0/_0$ koagulirtes Albumin und 80$^0/_0$ Antipepton (KÜHNE, *J. Th.* 1[illegible] Bei der Trypsinverdauung wandeln sich die Albuminate zunächst in Peptone [illegible] wird die Hälfte des Peptons („Hemipepton") weiter zersetzt (KÜHNE). Das [illegible] ferment ist gegen Hitze viel resistenter als Pepsin (HÜFNER, *J. Th.* 1872, 36[illegible] liert seine verdauende Kraft selbst bei 160° nicht (SALKOWSKY, *J. Th.* 1877, 286). KÜHNE's Trypsin ohne Wirkung auf Stärke ist, wandelt Pankreasauszug [illegible] Dextrin, Maltose und Glukose um (MUSCULUS, MERING, *J. Th.* 1878, 51), [illegible] NASSE (*J. Th.* 1877, 62) nicht der Fall sein soll. — Die Peptone aus Blut[illegible] Pflanzencaseïn haben einerlei Zusammensetzung und Eigenschaften; sie sind [illegible] reicher als die Pepsinpeptone (KISTIAKOWSKY, *J. Th.* 1874, 17). (Der Sau[illegible] schuss mag vielleicht davon herrühren, dass K. zur Reinigung der Peptonlösung [illegible] oxyd anwandte, das oxydirend gewirkt zu haben scheint, — vrgl. übrigens [illegible] Bei der Einwirkung von reinem Pankreasferment auf Blutfibrin beobachtete [illegible] (*B.* 11, 574) nebenbei die Bildung von Xanthin und Hypoxanthin. Bei der [illegible] von Gelatin (Tischlerleim) durch Pankreas bilden sich (nach 18 Stunden) vie[illegible] säure und Leimpepton (NENCKI, *J. Th.* 1876, 31). Dieses ist leicht löslich [illegible] und Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol. Es giebt die Biuretreaktio[illegible] sammensetzung ist eine ähnliche wie jene der Peptone aus Blutfibrin und Pfl[illegible] (KISTIAKOWSKY — s. oben).

Pepton aus	Tischlerleim	Knochenleim	Blutfibrin	Pflanzencaseïn
C	41,1	40,2	43,4	46,7
H	6,8	7,3	7,0	7,1
N	15,3	15,5	16,2	16,3
S	—	—	0,8	0,9.

Verbindung $C_{21}H_{26}N_2O_8$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Pankreasf[illegible] Pepton (DANILEWSKY, *B.* 13, 2132). — *Darstellung.* Man versetzt Albuminat[illegible] min, Caseïn, Blutfibrin, Syntonin) mit einer Glycerinpankreatinlösung (10—15 ccm [illegible] trockenes Albuminat), erwärmt anfangs auf 35° und hält dann die Lösung 2—5 Tage lang [illegible] bis alles Eiweifs peptonisirt ist, aber durch HNO_3 noch kein Indol nachgewiesen w[illegible] Dann verdampft man die filtrirte Lösung zum Syrup und giebt etwas Alkohol hinzu [illegible] einiger Zeit ausgeschiedenen Krystallkörner werden mit Alkohol (von 30$^0/_0$), dann [illegible] Wasser gewaschen und wiederholt mit Alkohol (von 30—50$^0/_0$) ausgekocht. Die a[illegible]

Auszüge werden heifs filtrirt und bis zur beginnenden Ausscheidung eingedampft. — Kreideartige Masse, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Aeufserst wenig löslich in kaltem Wasser, gar nicht in kaltem Alkohol und Aether; nicht sehr löslich in heifsem Wasser und in heifsem, wässrigem Alkohol. Zeigt die gewöhnlichen Tyrosinreaktionen, giebt aber auch mit NHO_3 und NH_3 die Inositreaktion. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Bei 20—30stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (von 5—20%) entsteht wenig einer

Verbindung $C_{15}H_{21}NO_8$, die aus heifsem Alkohol krystallisirt und ebenfalls die Tyrosin- und Inositreaktion giebt.

Elastinpepton s. S. 2096.

Umwandlungsprodukte des β-Eieralbumins durch Alkalien und Säuren (Danilewsky, Ж. 12, 106, 158). Beim Behandeln von Eieralbumin mit verd. Natronlauge (von 0,2—2%) entstehen Protalbinkörper und Peptone. Erstere bilden sich zuerst und bei Anwendung der schwächeren Lauge; letztere entstehen bei längerer Einwirkung der stärkeren Lauge. Die Protalbinkörper sind wenig löslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Sie reagiren sauer, zerlegen kohlensaure Salze und halten weder CaO noch Phosphorsäure. Protalbinkörper finden sich in der Milch, dann im Blutserum, Eigelb, Gehirn, Sperma, in den Mandeln, Nüssen und Kartoffeln. Zu ihnen gehören:

1. **Protalbin.** Unlöslich in Wasser; löslich in kochendem Alkohol von mindestens 38%, die Lösung scheidet beim Erkalten alles Gelöste in Körnern ab.

2. **Protalbinin.** In heifsem Alkohol leichter löslich als Protalbin. Bildet ebenso wie dieses beim Kochen mit Natronlauge (von 20%) Na_2S.

3. **Protalborangin.** Löslich in kochendem Alkohol von 33—35%, am besten in Alkohol von 45%; scheidet sich beim Erkalten nicht völlig ab. Vertheilt sich in kaltem Wasser rasch zu einer milchigen Flüssigkeit.

4. **Protalbroseïn.** Löst sich bei 65° in Alkohol von 30—32% und scheidet sich beim Erkalten flockig ab. Sehr wenig löslich in Wasser.

Protalbin und Protalbroseïn enthalten Schwefel, bilden aber beim Kochen mit Natronlauge (von 20%) kein Na_2S. Werden diese Körper — bei Abwesenheit von Säuren oder Alkalien — wiederholt mit Alkohol (von 96—98%) eingekocht, so hinterbleibt beim Protalbroseïn ein intensiv rosenrother Rand, beim Protalborangin ein weniger intensiver orangefarbener Rand und beim Protalbinin ein noch weniger intensiver strohgelber Rand. Durch Behandeln mit Natron wird den Körpern Schwefel entzogen und es geht das Protalbin in Protalbinin, dieses in Protalborangin und dann in Protalbroseïn über. Durch eine stärkere Natronlösung (2—3%) gehen die Protalbinkörper in Protalbogen über. Dieses entsteht auch durch Einwirkung von wenig Pankreasferment auf β-Eieralbumin, in Gegenwart von schwacher Natronlösung. Es löst sich in Alkohol von 10—15%, wenig in solchem von 20—25% und gar nicht in Alkohol von 35%. Durch eine stärkere Einwirkung des Pankreasfermentes entstehen nach einander

Pseudopepton, Pepton und **Subpepton.** Ersteres löst sich gut in Alkohol von 30—35%, wenig in Alkohol von 40—45% und nur spurenweise in Alkohol von 60% Pepton löst sich gut in kaltem Alkohol von 70—75%, wenig in Alkohol von 80—85%. Pepton und Subpepton finden sich in der Milch (Danilewsky, Ж. 13, 111). Subpepton löst sich in kaltem Alkohol von 85—90%. Protalbogen und die drei Peptonkörper lösen sich in Wasser, ihre Lösung reagirt sauer und zerlegt Carbonate.

Durch Behandeln mit verd. Salzsäure (von ½—2%) wird β-Eieralbumin zunächst in Syntonid umgewandelt. Dieses wird aus der sauren Lösung beim Neutralisiren gefällt, ist unlöslich in Wasser und in kochendem Alkohol (von 40—60%). Es geht durch weitere Einwirkung von Säure in Syntoprotalbinkörper (α, β, γ) und dann in Syntogen und Peptone über. Durch Kochen mit Wasser wandeln sich die in Wasser unlöslichen Syntoprotalbinkörper in eine wasserlösliche Modifikation um. Syntoprotalbinkörper finden sich in den Muskeln, der Milz, den rothen Blutkörperchen und ferner in Pflanzensamen, Getreide, Reis, Erbsen u. s. w. und in den Molken (Danilewsky, Ж. 13, 110). Die niederen Glieder der Protalbin- oder Peptonkörper können in die höheren zurückverwandelt werden. Vermischt man z. B. eine Barytlösung von Subpepton mit einer Lösung von Subpepton in Schwefelsäure, so wird Pepton gebildet. Ebenso kann dieses in Pseudopepton übergeführt werden u. s. w.

Pflanzenpepsin. *Vorkommen.* In den Wickensamen (Gorup, *B.* 7, 1478), in den Samen von Cannabis sativa und von Linum usitatissimum, sowie in gekeimter Gerste (gelbes Darrmalz) (Gorup, *B.* 8, 1510) findet sich ein Ferment, das energisch Stärke in Traubenzucker und Fibrin in Pepton verwandelt. — Es kann aus den Samen durch Glycerin

ausgezogen werden und wird daraus durch Alkohol gefällt. Es löst sich in Wa... Glycerin. Bei der Fibrinverdauung durch Wickenferment wird nur Pepton gebildet, kein Leucin und Tyrosin.

Ein mit dem Pepsin der Magenschleimhaut identisches **Pepsin** findet sich GORUP und WILL (*B.* 9, 675) in den Drüsen im Innern des Schlauches von N... Arten (N. phyllamphora *Willd.*, N. gracilis *Korth.*). Das Sekret der ... Pflanzen ist neutral, aber bei den durch Insekten gereizten Pflanzen sauer. ... Sekret wirkt auf Albuminate (Fibrin, Fleisch ...) lebhaft peptonisirend. Auch ... leim wird davon gelöst, auf Stärke ist das Sekret aber ohne Wirkung. Das ... Sekret ist wirkungslos, auf Zusatz von wenig Salzsäure wirkt es aber sofort pepton...

3. **Pflanzenpepton.** In der Bierwürze finden sich: 1) **Malzpepton**, das sich ... wöhnlichen Pepton durch die Fällbarkeit mit Na_2SO_4 und Essigsäure, durch ... Inaktivität und durch Indifferenz gegen die Biuretreaktion unterscheidet und 2) **Malzparapepton**, das sich von gewöhnlichem Parapepton durch Fällbarkeit mit Alkohol ... durch optische Inaktivität unterscheidet (GRIESSMAYER, *B.* 10, 619).

Die Pflanzen enthalten sehr kleine Mengen Pepton. Konstant scheint es in ... Keimlingen aufzutreten. In 3-tägigen Lupinenkeimlingen fanden SCHULZE und BA... (*J. Th.* 1881, 35) 0,2%, in 14—16-tägigen aber nur 0,02% Pepton. Aus Conglutin ... Pepsin) dargestelltes Pepton gab alle Reaktionen des Fibrinpepton (SCH., B. ...

CCLXX. Aromatische Phosphorverbindungen.

Eine allgemeine Bildungsweise aromatischer Phosphorverbindungen beruht auf ... Wechselwirkung von Phosphorchlorür und Quecksilberradikalen.

$$(C_6H_5)_2Hg + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + Hg(C_6H_5)Cl$$
$$\text{und } C_6H_5PCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2PCl + Hg(C_6H_5)Cl.$$

Einfacher erfolgt die Bildung von Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$, wenn ein Gemenge ... Benzol und Phosphorchlorür anhaltend durch eine erhitzte Röhre geleitet wird. $C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HCl$. Bei den Homologen des Benzols geht letztere Reaktion ... zu einem kleinen Theil vor sich. Wie es scheint, tritt hierbei der Phosphor direkt ... aromatischen Kern ein: $C_6H_5.CH_3 + PCl_3 = CH_3.C_6H_4.PCl_2 + HCl$. Es gelingt all... Homologen des Phosphenylchlorids (und dieses selber) darzustellen durch längeres ... der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Phosphorchlorür und Chloraluminium.

Eine Reihe isomerer Phosphine entsteht durch den Eintritt des Phosphors ... Seitenkette der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Bildung dieser Phosphine ... ganz wie bei den Phosphinen der Fettreihe, durch Behandeln von PH_4J mit Zn... und dem Chlorid des aromatischen Alkohols.

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{2C_6H_5.CH_2Cl} + 2PH_3.HJ + ZnO = \underset{\text{Benzylphosphin}}{2C_6H_5.PH_2.HJ} + ZnCl_2 + H_2O$$

$$2C_6H_5.CH_2Cl + PH_3.HJ + ZnO = (C_6H_5.CH_2)_2.PH + HJ + ZnCl_2 + H_2O$$

Aus dem Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ lassen sich alle übrigen Phenylphosphor... darstellen. Dieselben zerfallen in zwei Reihen, je nachdem sie drei- oder fünfw... Phosphor enthalten.

$C_6H_5PCl_2$	$C_6H_5PCl_4$
$C_6H_5PH_2$	$C_6H_5PCl_2Br_2$
C_6H_5PS	$C_6H_5PCl_2O$
$C_6H_5P(OH)_2$	$C_6H_5PCl_2S$
	$C_6H_5PO(OH)_2$
	$C_6H_5PJ_2.HJ.$

Es sind aber auch Verbindungen $C_6H_5PCl_2Br_4$ und $C_6H_5PBr_6$ bekannt. Phos... chlorid verbindet sich direkt mit Chlor, Brom, Sauerstoff und Schwefel. Die ... derivate tauschen, beim Behandeln mit Wasser, das Chlor gegen Hydroxyl au... einbasische phosphenylige Säure $C_6H_5P(OH)_2$ wird durch Oxydationsmittel i... die zweibasische Phosphenylsäure $C_6H_5PO(OH)_2$ übergeführt. Bei der Einwirk... Zinkalkylen auf Phenylphosphorchlorür entstehen Alkylderivate des Phenylph...

$$C_6H_5PCl_2 + Zn(CH_3)_2 = C_6H_5P(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

Dieselben haben einen stärker basischen Charakter als das Phenylphosphin. Während letzteres zwar ein Platindoppelsalz bildet, sich aber nur mit (1 Mol.) Jodwasserstoff verbindet, gehen Dimethyl- und Diäthylphenylphosphin Verbindungen mit 1 und 2 Mol. Salzsäure ein. Die tertiären Alkylphosphine gehen durch Alkyljodüre sehr leicht in Jodüre von Phosphoniumbasen über, die nur an Silberoxyd — aber nicht an Kali — das Jod abgeben. Das Phenylphosphin und seine Alkylderivate verhalten sich wie sehr schwache Basen. Dafür vereinigen sie sich leicht mit elektronegativen Elementen (O, S, Cl . . .). Aehnlich verhält sich das Benzylphosphin. Ganz abweichende Eigenschaften zeigt aber das **Dibenzylphosphin** $(C_6H_5.CH_2)PH$. Es verbindet sich nicht mit Säuren und absorbirt auch direkt keinen Sauerstoff.

a. Phenylverbindungen. 1. **Phenylphosphohydrür** $C_6H_6P_4 = C_6H_5.P_4.H$. *Bildung.* Entsteht, neben $(C_6H_5)_2P_5O_2H$, $(C_6H_5)OP(OH)_2$ und $(C_6H_5)_2PO_2H$, wenn man 1 Mol. Phosphenylchlorid mit 1 Mol. H_2O bei 100° zerlegt und das Produkt erst auf 200° und dann auf 260° erhitzt (MICHAELIS, GÖLTER, *B.* 11, 885). Dieselben Produkte werden bei der Reaktion von $C_6H_5PCl_2$ auf $C_6H_5P(OH)_2$ gebildet. $C_6H_5PCl_2 + C_6H_5P(OH)_2 = 2C_6H_5PO + 2HCl$. — $5C_6H_5.PO = (C_6H_5)_4P_2O_3 + P_2 + C_6H_5.PO_2$. — $5C_6H_5.PO + H_2O + P_6 = 2C_6H_5.P_4H + 3C_6H_5.PO_2 = 2(C_6H_5)_2P_5O_2H + C_6H_5PO_2$.

Aus dem Produkte der Einwirkung zieht Wasser Phosphenylsäure $C_6H_5.PO(OH)_2$ aus, dann wird durch Alkohol Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2PO(OH)$ entfernt. Den Rückstand nimmt man in CS_2 auf und erhält dann beim Stehen gelbe Flocken von $C_6H_5.P_4H$, während die in kaltem CS_2 äufserst leicht lösliche Verbindung $(C_6H_5)_2P_5O_2H$ gelöst bleibt. Eine gröfsere Menge Phenylphosphohydrür erhält man bei der langsamen Zersetzung von $PC_6H_5.Cl_2$ an feuchter Luft. — Dunkelgelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und kaltem CS_2. Entzündet sich beim Erwärmen an der Luft. Verbrennt im Chlorgase. Mit CO_2 verdünntes Chlorgas bildet PCl_3 (oder PCl_5), HCl und $C_6H_5.PCl_4$. Löst sich leicht in warmer Salpetersäure, dabei Phosphenylsäure und Phosphorsäure bildend.

2. **Verbindung** $C_{12}H_{11}P_5O_2 = (C_6H_5)_2P_5O_2H = C_6H_5.P_4H + C_6H_5.PO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von H_2O oder $C_6H_5P(OH)_2$ auf $C_6H_5PCl_2$ (s. Phenylphosphohydrür). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether; äufserst leicht löslich in CS_2. Entzündet sich in reinem Chlorgase unter Abscheidung von Kohle; in verdünntem entstehen PCl_3 (oder PCl_5), HCl und $C_6H_5.POCl_2$. Salpetersäure erzeugt Phosphenylsäure und Phosphorsäure.

3. **Diphosphobenzol** $C_6H_6P_2O = C_6H_5.P:P.OH$. *Bildung.* Beim Durchleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch $C_6H_5.PCl_2$ (MICHAELIS, *B.* 8, 499). Das Produkt wird durch Zerreiben mit Alkohol gewaschen. $PC_6H_5.Cl_2 + 2PH_3 = P_2C_6H_5.Cl + HCl + PH_3$ und $P_2C_6H_5.Cl + C_2H_5.OH = P_2C_6H_5.OH + C_2H_5.Cl$. — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, sehr leicht in CS_2. Entzündet sich beim Erwärmen an der Luft. Wird von warmer Salpetersäure zu Phosphenylsäure und Phosphorsäure oxydirt.

4. **Phosphobenzol** $C_{12}H_{10}P_2 = C_6H_5.P:P.C_6H_5$. *Bildung.* Man übergiefst Phenylphosphin tropfenweise mit Phosphenylchlorid, wobei durch das Gefäfs fortwährend Wasserstoff durchgeleitet wird. Zuletzt erwärmt man ganz gelinde und wäscht mit Wasser und dann mit alkoholfreiem Aether (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 812). $C_6H_5.PH_2 + C_6H_5.PCl_2 = (C_6H_5)_2P_2 + 2HCl$. — Schwachgelbes Pulver. Unlöslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether; leicht löslich in heifsem Benzol. Oxydirt sich allmählich an der Luft zu Diphosphenyloxyd $(C_6H_5)_2P_2O$. Schmelzp.: 149—150°. Zerfällt, wenn es längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt wird, in Phosphor und Tetraphenyldiphosphin (?) $2(C_6H_5)_2P_2 = P_2 + (C_6H_5)_4P_2$. Chlor wirkt unter Feuererscheinung ein; mit durch CO_2 verdünntem Chlor wird Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ erhalten. Verdünnte Salpetersäure oxydirt heftig zu phosphenyliger Säure. Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure werden Phenylphosphin und phosphenylige Säure gebildet. $(C_6H_5)_2P_2 + 2HCl = C_6H_5.PH_2 + C_6H_5.PCl_2$ und $C_6H_5.PCl_2 + 2H_2O = C_6H_5P(OH)_2 + 2HCl$.

5. **Phenylphosphin** $C_6H_7P = C_6H_5.PH_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von $C_6H_5.PJ_2$. HJ mit Alkohol. Bei der Destillation von phosphenyliger Säure. $3C_6H_5P(OH)_2 = C_6H_5.PH_2 + 2C_6H_5PO(OH)_2$. — *Darstellung.* Man trägt rohes Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$ allmählich in überschüssigen Alkohol ein und destillirt die filtrirte Lösung im CO_2-Strome (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* 10, 808). — Höchst durchdringend riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,001 bei 15°. Siedep.: 160—161°. Oxydirt sich sehr schnell an der Luft, dabei in phosphenylige Säure übergehend. Entzündet sich beim Einleiten von Sauerstoff. Verbindet sich bei 100° leicht mit (1 At.) Schwefel zu $C_6H_5.PH_2S$. Bei überschüssigem Schwefel treten noch H_2S und $(C_6H_5.P)_3S$ (?) auf. Concentrirte Mineralsäuren sind [illegible]kung

s. *A.* 181, 283.) Das Produkt wird destillirt und darauf über etw
rektificirt. Um den beigemengten Phosphor zu entfernen ist es bess
chlorid, im Rohr, auf 180—200° zu erhitzen. Der Phosphor scheid
(BROGLIE, *B.* 10, 628). — Durchdringend riechende Flüssigkeit.
Siedet bei 222° unter schwacher Bräunung. Spec. Gew. = 1,31
Siedep.: 224,6° (cor.); spec. Gew. = 1,3428 bei 0° (gegen Wasser
coëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 347. Mischt sich in jedem Verhält
Zerfällt mit Wasser lebhaft in HCl und phosphenylige Säure. Für
erhitzt spaltet es sich in PCl_3 und Diphenylphosphorchlorür.
$(C_6H_5)_2PCl$ (BROGLIE). Absorbirt leicht Chlor und Brom. Mit C
phenyltetrachlorid $C_6H_5.PCl_2 + 2ClJ = C_6H_5PCl_4 + J_2$. — Tit
violetter Farbe in $C_6H_5PCl_2$, offenbar infolge der Bildung von T
lation der Lösung wird aber wieder $TiCl_4$ erhalten (KÖHLER, *B*
$C_6H_5PCl_2 = Ti_2Cl_6 + C_6H_5.PCl_4$ und $Ti_2Cl_6 + C_6H_5PCl_4 = 2TiC$

7. **Phosphenyltetrachlorid** $C_6H_5.PCl_4$. *Bildung.* Beim Ei
Chlorgas in gekühltes Phosphenylchlorid (MICHAELIS, *A.* 181, 294). –
73°. Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil und zerfällt zum T
Für sich im Rohr auf 180° erhitzt spaltet es sich in PCl_3 und
$= PCl_3 + C_6H_5Cl$. Zerfällt mit Wasser heftig in HCl und Ph
sich in mancher Hinsicht dem PCl_5 ähnlich. So liefert es $SOCl_2$
SO_2. $C_6H_5PCl_4 + SO_2 = SOCl_2 + C_6H_5POCl_2$. Essigsäure wirkt
Acetylchlorid. $C_6H_5PCl_4 + C_2H_3O.OH = C_2H_3O.Cl + C_6H_5POCl_2$

Verbindung $C_6H_5.PCl_4.SbCl_5$. *Darstellung.* Durch Zusamm
und (2 Mol.) $SbCl_5$ in Gegenwart von $CHCl_3$ (KÖHLER, *B.* 13, 1627).
gelbes Krystallpulver. Zerfällt beim Erhitzen in p-Dichlorbenzol,
Raucht stark an der Luft; wird von Wasser unter Zischen zerse
HCl und Antimonsäure.

8. **Phosphenylbromid** $C_6H_5.PBr_2$. *Darstellung.* Man leitet
durch zum Sieden erhitztes Phosphenylchlorid. Aus PBr_3 und $Hg(C_6H_5$
B. 9, 510). — Flüssig. Siedep.: 255—257°. Zersetzt sich mit
phosphenylige Säure und wenig Phenylphosphin.

9. **Phosphenyltetrabromid** $C_6H_5.PBr_4$. *Bildung.* Aus dem
(M., K.). — Gelbrothe Masse, sublimirt in gelbrothen Nadeln. S

10. **Phosphenylhexabromid** $C_6H_5.PBr_6$. *Bildung.* Aus dem
(M., K.). — Dem Tetrabromid ähnlich. Zerfällt mit Wasser in
phenylsäure.

äthyl und Phenylphosphin. $3C_6H_5.PJ_2.HJ + 9C_2H_5.OH = C_6H_5.PH_2 + 2C_6H_5.PO(OH)_2$ $C_2H_5J + 3H_2O$ und $C_6H_5.PJ_2.HJ + 3C_2H_5.OH = C_6H_5P(OH)_2 + 3C_2H_5J + H_2O$ CHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 807).

4. **Phosphenylsulfid** $C_6H_5.PS$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Phenylphosphin (1 At.) Schwefel auf 100° (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 810). — *Darstellung.* Durch Lösen in Aether befreit man das Sulfid von beigemengten Krystallen $(C_6H_5.P)_3S$. — Dicke ssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Aether kaum verändert. cht unangenehm. Spaltet sich bei längerem Erhitzen in Phenylphosphin, H_2S und phosphenylsulfid. $2C_6H_5.PH_2S = C_6H_5.PH_2 + H_2S + C_6H_5PS$.

5. **Sulfid** $C_{18}H_{15}P_3S = (C_6H_5P)_3S$. *Bildung.* Entsteht, neben Phosphenylsulfid, beim itzen von Phenylphosphin mit Schwefel, namentlich bei Anwendung von mehr (als 1 At.) wefel (M., K.). — Krystalle. Schmelzp.: 138°. Unlöslich in Aether.

6. **Isophosphenylsulfid** $(C_6H_5PS)_2 = (C_6H_5)_2PS.PS$ (?). *Bildung.* Man leitet trockenen wefelwasserstoff durch siedendes Phosphenylchlorid (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 815). *rstellung.* Das Produkt wird mit heifsem Aether behandelt und die aus der ätherischen sung sich abscheidenden Krystalle $(C_6H_5)_4P_2S_3$ beseitigt. — Sehr dicke, unangenehm riechende ssigkeit. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Diphenylphosphinsäure und osphorsäure.

17. **Sulfid** $C_{24}H_{20}P_2S_3 = (C_6H_5)_4P_2S_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Isophosphenylsulfid, bei r Einwirkung von H_2S auf $PC_6H_5Cl_2$ (M., K.). — Geruchlose Krystalle. Schmelzp.: 2—193°. Wird von Salpetersäure heftig oxydirt zu Diphenylphosphinsäure.

18. **Phosphenylsulfochlorid** $C_6H_5.PS.Cl_2$. *Bildung.* Phosphenylchlorid verbindet sich im Erwärmen sehr heftig mit Schwefel (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 9, 1053). — *Darstellung.* Man übergiefst Phosphenylchlorid mit Chlorschwefel und entfernt das meiste Tetrachlorid durch Abkühlen. $3PC_6H_5Cl_2 + 2SCl = 2C_6H_5PSCl_2 + PC_6H_5Cl_4$ (KÖHLER, *B.* 13, 464). Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 270°, destillirt aber bei 0 mm unzersetzt bei 205°. Spec. Gew. = 1,376 bei 13°. Wird von Wasser erst bei ngerem Kochen zersetzt: $C_6H_5PSCl_2 + 3H_2O = C_6H_5PO(OH)_2 + 2HCl + H_2S$. Bei r Einwirkung von Kalilauge scheint ein Salz $C_6H_5PS(OK)_2$ zu entstehen.

19. **Phenylphosphorthiocarbaminsäureanhydrid** $C_{14}H_{12}P_2S_3 = (C_6H_5.PH.CS)_2S$. *ildung.* Aus Phenylphosphin und CS_2 bei 150° (MICHAELIS, DITTLER, *B.* 12, 339). $C_6H_5PH_2 + 2CS_2 = C_{14}H_{12}P_2S_3 + H_2S$. — Spröde, glasartige Masse. Unlöslich in Wasser, hwer löslich in Alkohol, leicht in CS_2. Wird beim Kochen mit Alkohol nicht zersetzt. slich in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Chlor wirkt nach der Gleichung: $_4H_{12}P_2S_3 + 12Cl = C_6H_5PCl_4 + C_6H_5PSCl_2 + 2CSCl_2 + 2HCl$.

20. **Phosphenylige Säure** $C_6H_7PO_2 = PH(C_6H_5)O.OH$. *Darstellung.* Man lässt Phosphenylchlorid langsam in Wasser eintropfen, erhitzt zuletzt zum Sieden und verdampft die filtrirte sung rasch im CO_2-Strome (MICHAELIS, *A.* 181, 303). — Blättchen. Schmelzp.: 70°. 100 Thle. asser lösen bei 14° 7,24 Thle. und bei 100° 211,44 Thle. Löslich in Alkohol und Aether. ird durch oxydirende Substanzen (aber auch durch SO_2 und $HgCl_2$) zu Phosphenylsäure ydirt. Bei längerem Kochen mit SO_2 wird Schwefel ausgeschieden. Beim Kochen mit gCl_2 fällt Calomel nieder. Zerfällt bei der Destillation in Phenylphosphin und Phenylosphinsäure, die ihrerseits in Benzol und Metaphosphorsäure sich spaltet. Chlor wirkt i 100° sehr lebhaft ein nach der Gleichung: $5C_6H_5.PH_2O_2 + Cl_4 = 2(C_6H_5)_2P_2H_2O_5$ $C_6H_5.PH_2 + 4HCl$ und $(C_6H_5)_2P_2H_2O_5 + H_2O = 2C_6H_5PO(OH)_2$. Mit PCl_5 entstehen osphenyloxychlorid, PCl_3 u. s. w. $OP(C_6H_5)H(OH) + 2PCl_5 = C_6H_5.POCl_2 + PCl_3$ $POCl_3 + 2HCl$. — Einbasische Säure.

Schreibt man phosphenylige Säure $C_6H_5P(OH)_2$, so sollten bei der Einwirkung von Cl_5 Phosphenylchlorid und $POCl_3$ entstehen: $C_6H_5P(OH)_2 + PCl_5 = C_6H_5PCl_2 + POCl_3$ 2HCl.

Durch eine ähnliche Reaktion lässt sich beweisen, dass die phosphorige Säure = $PH(OH)_2$ ist. Denn phosphorige Säure und Phosphenyltetrachlorid wirken nach der eichung ein: $O.PH(OH)_2 + 3C_6H_5PCl_4 = 2C_6H_5POCl_2 + C_6H_5PCl_2 + 3HCl + POCl_3$. ährend, wenn phosphorige Säure = $P(OH)_3$ geschrieben wird, folgende Produkte sich iden müssten: $P(OH)_3 + 3C_6H_5PCl_4 = 3C_6H_5POCl_2 + PCl_3 + 3HCl$.

Reaktion auf phosphenylige Säure. Eisenchlorid, in eine Lösung von phosenyliger Säure getropft, erzeugt einen weifsen Niederschlag, der in kalter conc. Salzure unlöslich ist. In heifser Säure löst sich der Niederschlag und scheidet sich beim kalten als zähes Harz ab.

Die Alkalisalze der phosphenyligen Säure sind zerfliefslich, jene der schweren Metalle meist löslich in Wasser. — $NH_4.(C_6H_5PO_2H)$. Schiefrhombische Prismen (aus Alkohol). — K.Ā 2H_2O. Kleine Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — [illegible]. — Ba.$\bar{A}_2$ + 4H_2O.

Schiefrhombische Prismen. Nicht zerfliefslich; löslich in Alkohol. — Pb.Ā, (ir ... getrocknet). Krystallisirt aus essigsaurer Lösung in Schuppen. — Fe.Ā$_3$. Weifser, käsiger Niederschlag (s. Reaktion auf phosphenylige Säure).

Monoäthylester $C_8H_{11}PO_2 = C_6H_5P(OH)(OC_2H_5)$. *Bildung.* Siehe den Diäthylester. — Dicke Flüssigkeit, leicht löslich in Aether (Unterschied von phosphenyliger Säure). Bildet mit Wasser ein in Schuppen krystallisirendes **Hydrat**, das aber in ... über H_2SO_4 alles Wasser verliert. Durch überschüssiges Wasser geht der Monoäthylester in phosphenylige Säure über (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 816).

Diäthylester $C_{10}H_{15}PO_2 = C_6H_5P(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Phosphenylchlorid entsteht nur phosphenylige Säure. Den Diäthylester erhält man aus $C_6H_5PCl_2$ und trockenem (auf 200° erhitztem) Natriumäthylat (MICHAELIS, KÖHLER). — Furchtbar riechende Flüssigkeit. Siedep.: 235°. Spec. Gew. = 1,032 bei 16°. Unlöslich in Wasser, zersetzt sich aber damit allmählich unter Bildung von Monoäthylester.

21. **Phosphenylsäure** $C_6H_7PO_3 = C_6H_5PO(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phosphenyltetrachlorid in Wasser (MICHAELIS, *A.* 181, 321). — Schiefrhombische Blättchen. Schmelzp.: 158°. Spec. Gew. = 1,475 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). 100 Thle. Wasser ... lösen 23,5 Thle. Säure. Löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei raschem Erhitzen auf 250° in Benzol und Metaphosphorsäure. Beim Glühen mit Natronkalk entstehen Benzol und Phosphate. Erhitzt man Phosphenylsäure auf 200°, so verliert sie ... und bei 210° $^2/_3 H_2O$. Die entstandenen Condensationsprodukte $(C_6H_5PO)_2O(OH)_2$ ... $(C_6H_5PO)_3O_2(OH)_2$ sind zähe Massen, die beim Auflösen in Wasser sofort wieder in Phosphenylsäure übergehen. Beim Erhitzen der Phosphenylsäure mit Wasser und ... Brom im Rohr auf 100° werden p-Dibrombenzol und Phosphorsäure gebildet. — Phosphenylsäure ist eine starke zweibasische Säure. Sie giebt mit Molybdänsäure ... keinen gelben Niederschlag. — $Na.(C_6H_5.PO_3H) + xH_2O$. — $Na_2.C_6H_5PO_3 + 12H_2O$. ... — KH.Ā (bei 100°). — K_2.Ā (bei 100°). Krystallisirt schwierig. — Ca(H.Ā)$_2$. Blättchen (aus verd. Essigsäure). — Ca.Ā + $2H_2O$. Blättchen. Aus der Lösung in Essigsäure krystallisirt das saure Salz. — Sr(H.Ā)$_2$ + H_2O. Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure. — Fe$_2$.Ā$_3$ + $2^1/_2 H_2O$ (im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet). Schwefelgelbes Pulver, das durch Fällen der freien Säure mit Eisenchlorid erhalten wird. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — ... Krystallpulver, unlöslich in verd. Essigsäure.

Methylester $C_8H_{11}PO_3 = C_6H_5PO_3(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (MICHAELIS). — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 247°.

Diäthylester $C_{10}H_{15}PO_3 = C_6H_5PO_3(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (M.). — Nach Senföl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 267°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Wird von Wasser nicht zersetzt.

Aethylphosphenylsäure $C_8H_{11}PO_3 = C_6H_5PO(OC_2H_5).OH$. *Bildung.* Aus dem Tetrachlorid $C_6H_5PCl_4$ und absolutem Alkohol (M.). — Dicker Syrup. Nicht unzersetzt flüchtig. Sinkt in Wasser unter und löst sich dann unter Bildung von Phosphenylsäure und Alkohol. — $Ag.C_6H_5PO_3(C_2H_5)$. *Darstellung.* Die alkoholische Lösung von Aethylphosphenylsäure wird mit alkoholischer Silbernitratlösung und Zusatz von einem Tropfen NH_3 ... — Weifser Niederschlag. Wird am Lichte rasch gelb und dann braun.

Phenylphosphenylsäure $C_{12}H_{11}PO_3 = (C_6H_5)PO(OC_6H_5).OH$. *Bildung.* Bei Einwirkung von Phosphenyloxychlorid $C_6H_5POCl_2$ auf (1 Mol.) Phenol (MICHAELIS, *A.* 181, 336). — *Darstellung.* Das Produkt der Einwirkung ist das Chlorid $C_6H_5PO(OC_6H_5)Cl$, das man durch Kochen mit Wasser in Phenylphosphenylsäure überführt. Bei Zusatz von NH_3 geht Letztere in Lösung, während der gleichzeitig gebildete Phenylphosphenylsäurephenylester ungelöst zurück bleibt. — Lange, haarfeine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 57°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sehr beständige einbasische Säure. — $NH_4.C_{12}H_{10}PO_3$. Krystalle. — Ag.Ā. Gelatinöser Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Phenylester $C_{18}H_{15}PO_3 = (C_6H_5)PO(OC_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Phenol (M.). — Sehr dünne Nadeln. Schmelzp.: 63,5°. Siedet unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wässrige Natronlauge wirkt beim Kochen nicht ein; alkoholische Natronlauge spaltet in Phosphenylsäure und Phenol.

Phosphenylsäurechlorid (Phosphenyloxychlorid) $C_6H_5PO.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Sauerstoff in erhitztes Phosphenylchlorid; aus $C_6H_5PCl_4$ und (1 Mol.) Wasser. — *Darstellung.* Man leitet SO_2 über $C_6H_5PCl_4$. — Dickliche Flüssigkeit. Siedep.: 258° (M.). Riecht nicht unangenehm nach Obst. Spec. Gew. = 1,375 bei 20°. Zerfällt mit Wasser in Phosphenylsäure und HCl.

Substitutionsprodukte der Phosphenylsäure (MICHAELIS, BENZINGER, *A.* 188, 275). **Nitrophosphenylsäure** $C_6H_6NPO_5 = C_6H_4(NO_2)PO(OH)_2$. *Darstellung.* 1 Th.

...phenylsäure wird mit 7 Thln. rauchender Salpetersäure im Rohr 5—6 Stunden lang auf —110° erhitzt. Man verdunstet den Rohrinhalt im Wasserbade zur Trockne, löst den ...stand in viel Wasser und schüttelt die Lösung kalt mit $BaCO_3$. Hierdurch wird unver-...te Phosphenylsäure ausgefällt, während die Nitrosäure in Lösung bleibt. — Kleine Nadeln ...Aether). Schmelzp.: 132°. Explodirt unter Feuererscheinung beim Erhitzen über . 100 Thle. Wasser von 22° lösen 98 Thle. Säure und bei 98° 92 Thle. Säure. Leicht ...h in Alkohol und Aether. — Die Alkalisalze der Säure sind nicht krystallisirbar. — ...$H_4NO_2.PO_3$) + $^1/_2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Amorphes Pulver. — $Ba(C_6H_4NO_2.$ ...$)_2$ + $2H_2O$. Blättchen. In Wasser löslicher als das saure Salz. — $Ba.\bar{A}$ + $2H_2O$ (über ...$_4$ getrocknet). Gelbe Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen 22° 0,844 Thle. und bei 100° 0,464 Thle. Salz. — $Pb.\bar{A}$ (bei 100°). Weifser Niederschlag, löslich in verd. HCl und in ...er Essigsäure. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelblichweifser, pulvriger Niederschlag.

Amidophosphenylsäure $C_6H_8NPO_3 = C_6H_4(NH_2).PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus der ...osäure mit Zinn und Salzsäure. — Feine Nadeln (aus Wasser). 100 Thle. Wasser 20° lösen 0,43 Thle. und bei 100° 0,52 Thle. Säure. Leicht löslich in Salzsäure, un-...ch in Alkohol und Aether. Färbt sich bei 280° blaugrün und zersetzt sich, ohne zu ...melzen. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Phosphorsäure und Anilin. Ver-...let sich nicht mit HCl. Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalk ...kelroth. Die Lösungen der Salze der Alkalien und Erden färben sich an der Luft ...1. — $Na_2.C_6H_4(NH_2).PO_3$ + $3H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Lösung der Nitrosäure. — Prismen. — $Pb.\bar{A}$. Weifser Niederschlag. — $Cu.\bar{A}$. ...ner Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 100°). Weifsgelber Niederschlag, leicht löslich in NH_3 und HNO_3.

Salpetersaure Diazophosphenylsäure $C_6H_6N_3PO_6 + 2H_2O = NO_3.N_2.C_6H_4.PO(OH)_2$. ...*ldung.* Man leitet salpetrige Säure durch eine zum Sieden erhitzte Lösung von ...nidophosphenylsäure in Salpetersäure. Die Lösung wird im Wasserbade verdunstet. — ...ismen. Schmilzt bei 188° und explodirt heftig bei einigen Graden höher. 100 Thle. ...asser lösen bei 18° 57,82 Thle. und bei 80° 59,03 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol, ...nig in Aether. Sehr beständig. Wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. — ...$_2.C_6H_4N_3PO_6$ + $2H_2O$ (über H_2SO_4). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser ...t unlöslich in Alkohol. — $K_2.\bar{A}$ + H_2O. — $Ba.\bar{A}$ + $3H_2O$. Rothgelbe Nadeln (aus Wasser). Pb.Ā. Gelber, pulvriger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Rother, amorpher, pulvriger Niederschlag. ...was löslich in Wasser.

Thiophosphenylsäure $C_6H_7PO_2S = C_6H_5PS(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung ...n Kalilösung auf $C_6H_5PSCl_2$ (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 9, 1053). — Die freie Säure ist ...r unbeständig und zerfällt sofort in Phosphenylsäure und phosphenylige Säure.

Diäthylester $C_{10}H_{15}PO_2S = C_6H_5PS(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus $C_6H_5PSCl_2$ und ab-...utem Alkohol. — Schwach aromatisch riechendes Oel. Zersetzt sich beim Destilliren. ...löslich in Wasser.

Diphenylester $C_{18}H_{15}PO_2S = C_6H_5PS(OC_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus $C_6H_5PSCl_2$ und ...enol. — Dicke Flüssigkeit.

...22. **Methylphosphenylchlorid** $C_7H_8PCl = C_6H_5P(CH_3)Cl$. *Bildung.* Aus Phosphenyl-...lorid und Dimethylphenylphosphin. $C_6H_5PCl_2 + C_6H_5P(CH_3)_2 = 2C_6H_5P(CH_3)Cl$ (M...ICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 814). — Gelbe, krystallinische Masse. Schmelzp.: 160°. ...rsetzt sich langsam mit Wasser unter Entwickelung von HCl.

Dimethylphenylphosphin $C_8H_{11}P = C_6H_5P(CH_3)_2$. *Bildung.* Man lässt mit ...nzol verdünntes Phosphenylchlorid in, mit Benzol verdünntes, Zinkmethyl fliefsen (MI-...AELIS, *A.* 181, 359). Man destillirt das Benzol ab und übersättigt den Rückstand mit ...atronlauge. — Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 192° (cor.). Spec. Gew. = ...9768 bei 11°. Oxydirt sich an der Luft rascher als Diäthylphenylphosphin. Unlöslich ... Wasser, löslich in conc. Salzsäure. Verbindet sich mit HCl, C_2H_5J u. s. w.

Beim Durchleiten von Salzsäuregas durch Dimethylphenylphosphin entsteht unter lebhafter Ein-...rkung zunächst die krystallinische Verbindung $C_6H_5P(CH_3)_2.HCl$, die sich in Wasser und ...kohol sehr leicht löst, schwer in Aether. Durch überschüssiges Salzsäuregas entsteht die ...üssige Verbindung $C_6H_5P(CH_3)_2.2HCl$, die in höherer Temperatur in HCl und $C_6H_5P(CH_3)_2$. ...Cl zerfällt. — $[C_6H_5P(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen, schwer löslich in Alkohol ...d Aether, unlöslich in Wasser.

Trimethylphenylphosphoniumjodid $C_9H_{14}PJ = C_6H_5P(CH_3)_3J$. *Bildung.* Jod-...ethyl wirkt äufserst heftig auf Dimethylphenylphosphin ein (M.). — Krystallinische ...asse. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Diäthylphenylphosphin $C_{10}H_{15}P = C_6H_5P(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus $C_6H_5PCl_2$ und ...$(C_2H_5)_2$ in Gegenwart von Benzol (MICHAELIS). — Widerlich riechende Flüssigkeit. ...edep.: 221,9° (cor.); spec. Gew. = 0,9571. Oxydirt sich an der Luft äufserst langsam.

Gegenwart von überschüssigem Phosphenylchlorid statt (MICHAELIS, LINK, *A*. . Phosphenylchlorid, im Rohr auf 280° erhitzt, spaltet sich nach der Gleichung: $l_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl_3$ (BROGLIE, *B*. 10, 628). — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: c. Gew. = 1,2293 bei 15° (MICHAELIS, LINK). Leicht löslich in Benzol; wird von und noch leichter von Alkohol zersetzt. Mit Wasser oder verdünnter Natronentstehen Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure. Geht an feuchter Luft nylphosphinsäure über. Absorbirt lebhaft Chlor und bildet

henylphosphortrichlorid $C_{12}H_{10}PCl_3 = (C_6H_5)_2PCl_3$. Krystallinisch. Wird durch Wasser völlig übergeführt in Diphenylphosphinsäure (MICHAELIS).

henylphosphinsäure $C_{12}H_{11}PO_2 = (C_6H_5)_2PO(OH)$. *Bildung*. Bei der Oxyon Diphenylphosphin (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B*. 15, 802) oder von Diphenylrchlorür mit verd. Salpetersäure (MICHAELIS, GRAEFF, *B*. 8, 1305). Aus $(C_6H_5)_2PCl_3$ sser (MICHAELIS, *B*. 10, 627). — *Darstellung*. Man behandelt (1 Mol.) Phosphenylnit (1 Mol.) Wasser bei 100° und entzieht dem Produkt zunächst durch Wasser Phosure und dann durch Alkohol Diphenylphosphinsäure (MICHAELIS, GÖTTER, *B*. 11, 885). stallisirt aus Salpetersäure in Nadeln. Schmelzp.: 190° (MICHAELIS). Spec. 1,339 (SCHRÖDER, *B*. 12, 564). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem , leicht in heißem und in heißer, conc. Salpetersäure. Verliert bei 230° $^1/_2H_2O$, n Anhydrid $(C_6H_5)_4P_2O_3$ bildend. Die Säure zerfällt beim Glühen mit Natronkalk l und Phosphorsäure. $(C_6H_5)_2PO_2H + 2H_2O = 2C_6H_6 + PH_3O_4$. — $Ca[(C_6H_5)_2PO_2]_2$). Trikline Krystalle. In kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in heißem (M., 11, 888). — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag. Löst sich in Wasser und krystallisirt n seideglänzenden Nadeln (M., GR., *B*. 8, 1305).

thylester $C_{14}H_{15}PO_2 = C_2H_5.(C_6H_5)_2PO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 165° (*B*. 11, 888).

thyldiphenylphosphin $C_{13}H_{13}P = P(CH_3)(C_6H_5)_2$. *Bildung*. Aus Diphenylrchlorür und $Zn(CH_3)_2$, in Gegenwart von viel Benzol (MICHAELIS, LINK, *A*. 207, Stark lichtbrechende, durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 284°; spec. 1,0784 bei 15°. Unlöslich in Aether, mit Alkohol und Benzol leicht mischbar.

methyldiphenylphosphoniumjodid $C_{14}H_{16}PJ = P(CH_3)_2(C_6H_5)_2J$. *Darstellung*. thyldiphenylphosphin und CH_3J (MICHAELIS, LINK). — Nadeln. Schmelzp.: 241°. löslich in Alkohol und in heißem Wasser. — $(C_{14}H_{16}PCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln. p.: 218°. Leicht löslich in heißem Wasser.

thyldiphenylphosphin $C_{14}H_{15}P = P(C_2H_5)(C_6H_5)_2$. *Darstellung*. Aus $P(C_6H_5)_2Cl$ äthyl (MICHAELIS, LINK). — Intensiv riechendes Oel. Siedep.: 293°. Leicht löslich ohol und Benzol. Oxydirt sich leicht unter Abscheidung von festem Aethyldiphosphinoxyd.

äthyldiphenylphosphoniumjodid $C_{16}H_{20}PJ = P(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2J$. *Darstellung*. thyldiphenylphosphin und C_2H_5J (M., L.). — Krystalle. Schmelzp.: 204°. Leicht in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in kaltem. Schmeckt sehr bitter. — $PCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 218°. Unlöslich in , schwer löslich in kaltem Wasser.

thyläthyldiphenylphosphoniumjodid $C_{15}H_{18}PJ = P(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2J$. *Bil-* Aus Methyldiphenylphosphin und C_2H_5J oder aus Aethyldiphenylphosphin und MICHAELIS, LINK). — Fächerartige Krystallblätter des rhombischen Systems (aus alkalischer Lösung). Schmelzp.: 181°. 1 Thl. löst sich bei 22° in 67,7 Thln. i 100° in 2,05 Thln. Wasser; leicht löslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. — ie Base, aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschieden, ist eine stark alkalische, syrupflüssigkeit. — $(C_{15}H_{18}PCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. 1 Thl. löst 19° in 4327,5 Thln. Wasser; unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{18}PO.C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol; 1 Thl. löst sich bei 1033 Thln. Wasser; unlöslich in Aether.

Triphenylphosphin $C_{18}H_{15}P = P(C_6H_5)_3$. *Bildung*. Beim Eintragen von Natrium ätherische Lösung von Phosphenylchlorid und Brombenzol (MICHAELIS, GLEICH- *B*. 15, 802). $C_6H_5PCl_2 + 2C_6H_5Br + 4Na = P(C_6H_5)_3 + 2NaCl + 2NaBr$. Eintragen von Natrium in ein, mit dem 3—4 fachen Volumen Aether verdünntes, h von (1 Mol.) PCl_3 und (3 Mol.) Brombenzol (MICHAELIS, REESE, *B*. 15, 1610). $3C_6H_5Br + 6Na = P(C_6H_5)_3 + NaCl + 3NaBr$. — *Darstellung*. Aus PCl_3, C_6H_5Br . Die bald eintretende heftige Reaktion mässigt man durch Abkühlen, dann lässt man den lang stehen, gießt die ätherische Lösung ab und wäscht den Rückstand mit Aether. erische Lösung wird im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand abgepresst und aus Alkohol tallisirt (M., R.). — Große, durchsichtige, glasglänzende Tafeln oder Prismen (aus). Schmelzp.: 75—76°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2, . Fast geruchlos. Siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt oberhalb 360°. Verbindet

Schmelzp.: 160—166°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich i

Methylenhexaphenylphosphoniumjodid $C_{37}H_{32}P_2J_2 = CH_2$[
Aus Methylenjodid und Triphenylphosphin (M., G.). — Kleine,
Wird bei 190° gelb und schmilzt bei 230—231° unter Schwärzung.

Aethylenhexaphenylphosphoniumbromid $C_{38}H_{34}P_2Br_2 = C_2$
dung. Aus $P(C_6H_5)_3$ und $C_2H_4.Br_2$ (M., G.). — Krystallpulver. Sc
Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylamidotriphenylphosphin $C_{24}H_{30}N_3P = P[C_6H_4.N(C$
Dimethylanilin und PCl_3 bei 160° (HANIMANN, *B*. 9, 845). — Kr
Basisch. Spaltet, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160°

2. Benzylverbindungen. 1. **Benzylphosphin** $C_7H_9P = C_6H_5.$
Ein Gemisch von 2 Mol. Benzylchlorid, 2 Mol. $PH_3.HJ$ und 1 Mol.
lang auf 160° erhitzt (HOFMANN, *B*. 5, 101). Hierbei entstehen B
phosphin. Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen und re
im Wasserstoffstrome. Das Benzylphosphin destillirt über, währe
zurückbleibt. — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:
Wasser und darin untersinkend. Leicht löslich in Alkohol und A
lebhaft an der Luft. — $C_7H_7.PH_2.HJ$. Schwer lösliche Tafeln. Zerfäl
und Benzylphosphin.

Triäthylbenzylphosphoniumchlorid $C_{13}H_{22}PCl = C_7H_7P(C$
Beim Erhitzen von Benzylidenchlorid mit Triäthylphosphin und A
(HOFMANN, *A. Spl.* 1, 323). $3P(C_2H_5)_3 + C_6H_5.CHCl_2 + H_2O$ =
$P(C_2H_5)_3.HCl + P(C_2H_5)_3O$. — Das Jodür ist sehr leicht löslich
$[C_7H_7.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Blättchen.

2. **Dibenzylphosphin** $C_{14}H_{15}P = (C_7H_7)_2PH$. *Bildung* und *Da*
zylphosphin. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Nicht
Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol.
mit Säuren. Absobirt keinen Sauerstoff.

3. **Tribenzylphosphinoxyd** $C_{21}H_{21}PO = (C_6H_5.CH_2)_3PO$. *Bildun*
Eintragen von PH_4J in auf 130° erhitztes Benzylidenchlorid entsteh
rother Körper, vermuthlich eine tribenzylphosphinjodürhaltige Ve
Kochen mit Alkohol Tribenzylphosphinoxyd liefert (FLEISSNER, *B*. 13
$+ 2PH_4J = C_6H_5.CH_2Cl + 2PH_3 + HCl + 2J$ und $3C_7H_7Cl + PH_3$ -
3HCl. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 213°. Sublimirt nicht u
in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Verbi
Säuren. Aus der alkoholischen Lösung fallen, auf Zusatz der alk
von Metallchloriden Additionsprodukte ...

nd Nasenbluten verursacht. Erstarrt bei —7° krystallinisch und schmilzt dann bei +4°. Siedep.: 178°. Oxydirt sich energisch an der Luft zu p-tolylphosphiniger Säure. Unlöslich in conc. HCl, giebt aber mit HCl und $PtCl_4$ einen gelben Niederschlag. — $C_7H_9P.HJ$. Tolylphosphin verbindet sich leicht mit HJ. Die Verbindung krystallisirt aus rauchender Jodwasserstoffsäure in breiten, glänzenden Nadeln. Sublimirt, im Kohlensäurestrome, bei 340° in Würfeln. Zerfliefst rasch an der Luft.

Tolylphosphorchlorüre $C_7H_7PCl_2 = CH_3.C_6H_4.PCl_2$ (MICHAELIS, PANECK, *A.* 212, 205). 1. o-Tolylphosphorchlorür. *Bildung.* Aus o-Quecksilberditolyl und PCl_3 bei 180—190° (M., P.). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 244°.

2. p-Tolylphosphorchlorür. *Bildung.* Aus p-Quecksilberditolyl und PCl_3 bei 220—230°; aus PCl_3, Toluol und $AlCl_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 50 Thln. Toluol, 200 g Phosphorchlorür und 30 g Chloraluminium 36 Stunden lang am Kühler, setzt dann das doppelte Volumen Toluol und 1—1½ ccm Wasser hinzu und erwärmt kurze Zeit. Es entstehen zwei Schichten, von denen die obere alles Tolylphosphorchlorür enthält. In der unteren Schicht befinden sich Toluol, PCl_3 und eine Verbindung von $C_7H_7PCl_2$ mit $AlCl_3$. Man bringt die Flüssigkeit in einen offenen Scheidetrichter, hebt nach 24—36 Stunden die obere Schicht ab und destillirt dieselbe, bis die Temperatur auf 120° steigt. Der Rückstand wird mit so viel Toluol versetzt, dass Trübung eintritt, nach 12—18 Stunden die Flüssigkeit klar abgegossen und bis 130° abdestillirt. Das Höhersiedende fraktionnirt man im Kohlensäurestrome. Die zuerst erhaltene, schwerere Schicht liefert bei wiederholtem Schütteln mit Toluol noch $C_7H_7.PCl_2$. Zuletzt destillirt man sie bis 130° ab, giebt dann Wasser hinzu und kocht das gefällte Harz mit NH_3. Die ammoniakalische Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag in NH_3 gelöst und die Lösung im Wasserbade verdunstet. Es hinterbleibt tolylphosphinigsaures Ammoniak, das man durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether reinigt (MICHAELIS, PANECK, *A.* 212, 206). — Das durch Auskrystallisiren im Kältegemisch gereinigte Tolylphosphorchlorür ist eine krystallinische Masse. Schmelzp.: 25°; Siedep.: 245°. Raucht schwach an der Luft. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2. Zersetzt sich mit Wasser oder Alkohol heftig in HCl und tolylphosphorige Säure.

Tolylphosphortetrachloride $C_7H_7PCl_4 = CH_3.C_6H_4.PCl_4$. 1. o-Chlorid. *Bildung.* Aus o-Tolylphosphorchlorür und Chlor (M., P.). — Gelbe, feste Masse. Verhält sich wie das p-Derivat.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Tolylphosphorchlorür und Chlor in der Kälte (M., P.). — Zugespitzte Säulchen (aus Benzol). Schmelzp.: 42°. Zerfliefst an der Luft unter Bildung von p-Tolylphosphoroxychlorid. Mit Wasser entsteht erst Tolylphosphoroxychlorid und dann Tolylphosphinsäure. Setzt sich mit SO_2 um in $SO.Cl_2$ und Tolylphosphoroxychlorid. Zerfällt beim Erhitzen für sich, im Rohr, auf 200° in p-Tolylphosphorchlorür und p-Chlorbenzylchlorid. $2C_7H_7PCl_4 = C_7H_7PCl_2 + C_6H_4Cl.CH_2Cl + HCl + PCl_3$.

p-Tolylphosphoroxychlorid $C_7H_7POCl_2 = CH_3.C_6H_4.POCl_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von H_2O oder SO_2 auf p-Tolylphosphortetrachlorid (M., P.). $C_7H_7PCl_4 + SO_2 = C_7H_7PCl_2O + SOCl_2$. — *Darstellung.* Man leitet trocknes Schwefligsäureanhydrid über das Tetrachlorid. — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 284—285°. Zerfällt mit Wasser lebhaft in HCl und Tolylphosphinsäure.

2. **Tolylphosphinige Säuren** $C_7H_9PO_2 = CH_3.C_6H_4.P(OH)_2$. 1. o-Säure. *Bildung.* Aus o-Tolylphosphorchlorür und H_2O (MICHAELIS, PANECK). — Dickes Oel. — $Ca(C_7H_8PO_2)_2 + H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich in verd. Essigsäure löst. — Das Kupfersalz ist ein schwachblauer, amorpher Niederschlag.

2. p-Säure. *Bildung.* Aus p-Tolylphosphorchlorür und Wasser (M., P.). — Quadratische Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Tolylphosphin und p-Tolylphosphinsäure. — $NH_4.C_7H_8PO_2$. Seideglänzende Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol. — $K.\bar{A}$. Feine, sehr zerfliefsliche, perlmutterglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Niederschlag, aus glänzenden, bläulichen Blättchen bestehend. Zersetzt sich oberhalb 70°.

Diäthylester $C_{11}H_{17}PO_2 = C_7H_7P(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Tolylphosphorchlorür mit alkoholfreiem Natriumalkoholat (M., P.). — Dickes Oel. Siedep.: 280°. Riecht unangenehm, äufserst haftend. Zerfällt durch Wasser in Alkohol und tolylphosphinige Säure.

3. **Tolylphosphinsäuren** $C_7H_9PO_3 = CH_3.C_6H_4.PO(OH)_2$. 1. o-Säure. *Bildung.* Aus o-Tolylphosphortetrachlorid und Wasser (M., P.). — Kleine Krystallkörner. Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag_2.C_7H_7PO_3$. Flockiger Niederschlag.

2. p-Säure. *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen von p-Tolylphosphortetrachlorid in Wasser (M., P.). — Verfilzte, wollige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Toluol und Phosphor-

as Tetrachlorids $C_{10}H_7PCl_4$ mit Wasser (KELBE, *B.* 9, 1052). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 30°; spec. Gew. = 1,440 (SCHRÖDER). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Zerfällt bei starkem Erhitzen in Naphtalin und Metaphosphorsäure. — $Ag_2.C_{10}H_7PO_3$. Farbloser Niederschlag.

Dinaphtylphosphinsäure $C_{20}H_{15}PO_2 = (C_{10}H_7)_2PO(OH)$. *Bildung.* Scheidet sich als unlösliches Oel ab beim Zerlegen des rohen Naphtylphosphorchlorürs mit Wasser (KELBE, *B.* 11, 1502). — Nadeln. Schmelzp.: 202—204°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. Zerlegt Carbonate.

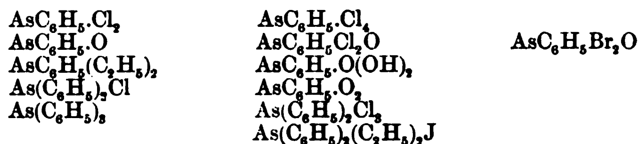
Diäthylnaphtylphosphin $C_{14}H_{17}P = (C_2H_5)_2P(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Benzollösung von $C_{10}H_7PCl_2$ mit Zinkäthyl (KELBE, *B.* 11, 1501). — Gelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Siedet oberhalb 360° unter theilweiser Zersetzung. Wird von Sauerstoff und Schwefel erst bei hoher Temperatur angegriffen. Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung einer festen und dann einer flüssigen Verbindung.

Triäthylnaphtylphosphoniumjodid $C_{16}H_{22}PJ = (C_2H_5)_3P(C_{10}H_7)J$. *Bildung.* Dinaphtylphosphin verbindet sich leicht mit Aethyljodid (KELBE). — Blättchen. Schmelzpunkt 209°.

CCLXXI. Aromatische Arsine.

Die aromatischen Arsine entsprechen im allgemeinen den Phosphinen. Auch hier giebt das Verhalten der Quecksilberradikale gegen Arsenchlorür ein Mittel ab zur Synthese der Arsine. $(C_6H_5)_2Hg + AsCl_3 = C_6H_5AsCl_2 + C_6H_5HgCl$. — $C_6H_5AsCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2AsCl + C_6H_5HgCl$.

Doch ist auch eine Wechselwirkung zwischen Benzol und Arsenchlorid, ähnlich der zwischen Benzol und Phosphorchlorür, beobachtet worden. Die Derivate, welche sich vom drei- oder fünfwerthigen Arsen ableiten, haben genau die gleichen Formeln wie die entsprechenden Phosphorverbindungen.



$AsC_6H_5.Cl_2$	$AsC_6H_5.Cl_4$	
$AsC_6H_5.O$	$AsC_6H_5Cl_2O$	$AsC_6H_5Br_2O$
$AsC_6H_5(C_2H_5)_2$	$AsC_6H_5.O(OH)_2$	
$As(C_6H_5)_2Cl$	$AsC_6H_5.O_2$	
$As(C_6H_5)_3$	$As(C_6H_5)_3Cl_2$	
	$As(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2J$	

Der schwächer negative Charakter des Arsens, im Vergleich zum Phosphor, zeigt sich deutlich in dem Verhalten der Oxyde. Aus $C_6H_5PCl_2$ entsteht die starke, einbasische Säure $C_6H_5P(OH)_2$; aus $C_6H_5AsCl_2$ entsteht das Oxyd C_6H_5AsO.

Das Phenylarsenoxyd C_6H_5AsO verbindet sich direkt mit Bromwasserstoff, Chlor und Brom. Die Phenylarsinsäure $C_6H_5AsO(OH)_2$ ist aber wieder ganz analog der Phenylphosphinsäure (MICHAELIS, LA COSTE, *A.* 201, 184).

1. Phenylverbindungen (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* 201, 191).

1. **Arsenobenzol** $C_{12}H_{10}As_2 = C_6H_5As:As.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Phenylarsenoxyd C_6H_5AsO mit phosphoriger Säure (MICHAELIS, SCHULTE, *B.* 14, 912). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 196°. Zerfällt beim Erhitzen glatt in Triphenylarsin und Arsen. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2; die Lösungen verharzen jedoch leicht. Nimmt direkt Chlor auf und bildet $As.C_6H_5.Cl_2$.

Jodarsenobenzol $C_{12}H_{10}As_2J_2 = JAs(C_6H_5).As(C_6H_5)J$. *Darstellung.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von $C_6H_5AsJ_2$ mit H_3PO_3 (MICHAELIS, SCHULTE). — Gelbe Nadeln. Sehr unbeständig; zerfliefst an der Luft. Wird von HNO_3 lebhaft zu Phenylarsinsäure oxydirt. Verbindet sich mit Jod zu $C_6H_5AsJ_2$.

2. **Phenylarsenchlorür** $C_6H_5AsCl_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Arsenchlorür durch ein glühendes Rohr entstehen Phenylarsenchlorür und Diphenyl $(C_6H_5)_2$, welche sich durch Destillation oder Krystallisation nicht trennen lassen (LA COSTE, MICHAELIS). — *Darstellung.* Man kocht Quecksilberphenyl mit überschüssigem Arsenchlorür am Kühler. $Hg(C_6H_5)_2 + 2AsCl_3 = 2C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2$. Man dekantirt, zieht den Rückstand mit $AsCl_3$ aus und destillirt das überschüssige Arsenchlorür ab. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Riecht in der Kälte schwach unangenehm.

alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 244°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_9H_{14}AsCl)_2.PtCl_4$. Gelber, käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in rothen Lamellen. Schmelzp.: 219°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

5. **Diäthylphenylarsin** $C_{10}H_{15}As = C_6H_5As(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Zinkäthyl und mit Aether oder Benzol verdünntem Phenylarsenchlorür (MICHAELIS, LA COSTE, *A.* 201, 212). Man destillirt den Aether ab und übersättigt den Rückstand mit Kali. — Schwach, aber unangenehm riechende Flüssigkeit. Stark lichtbrechend. Siedep.: 240°. Löst sich nicht in conc. Salzsäure, absorbirt jedoch begierig Chlor, das schön krystallisirende Chlorid $C_6H_5As(C_2H_5)_2Cl_2$ bildend.

Triäthylphenylarsoniumjodür $C_{12}H_{20}AsJ = C_6H_5As(C_2H_5)_3J$. *Bildung.* Jodäthyl verbindet sich nicht in der Kälte, aber beim Erhitzen, im Rohr auf 100°, mit Diäthylphenylarsin (MICHAELIS, LA COSTE, *A.* 201, 212). — Prismatische Krystalle (aus Wasser), von intensiv bitterem Geschmack. In Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht in Aether. Schmelzp.: 112—113°. Zerfällt beim Erhitzen im CO_2-Strome in C_2H_5J und $C_6H_5As(C_2H_5)_2$. Silberoxyd entzieht erst beim Erhitzen im Rohr auf 110° alles Jod und scheidet die freie, syrupartige, stark alkalische Base $C_6H_5As(C_2H_5)_3.OH$ ab. Das daraus dargestellte Chlorid $C_6H_5As(C_2H_5)_3Cl$ ist ebenfalls ein Syrup. — $[C_6H_5As(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$ Goldgelbe Krystallblättchen.

6. **Diphenylarsin** $(C_6H_5)_2AsH$. **Diphenylarsenchlorür** $C_{12}H_{10}AsCl = (C_6H_5)_2AsCl$. *Bildung.* Entsteht, in geringer Menge, als Nebenprodukt bei der Bereitung von Phenylarsenchlorür aus $AsCl_3$ und $Hg(C_6H_5)_2$. In gröfserer Menge erhält man es, wenn man $Hg(C_6H_5)_2$ mit überschüssigem $C_6H_5AsCl_2$ mehrere Stunden über 320° erhitzt (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* 201, 215). $2C_6H_5AsCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = 2As(C_6H_5)_2Cl + HgCl_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt 230 g Phenylarsenchlorür zum Sieden, trägt 50 g $Hg(C_6H_5)_2$ ein und kocht einige Zeit. Nach dem Erkalten und längerem Absetzen, giefst man das Flüssige ab, destillirt und behandelt das wiedergewonnene Phenylarsenchlorür nochmals in derselben Weise mit 50 g $Hg(C_6H_5)_2$ (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 195). — Gelbes, schwach riechendes Oel. Siedet im CO_2-Strome unzersetzt bei 333°. Spec. Gew. = 1,4223 bei 15°. Wird von Wasser nicht verändert und nicht gelöst. Leicht löslich in Alkohol (abs.), Aether, Benzol; unlöslich in Ammoniak, wenig löslich in heifser Natronlauge. Wird von conc. Salpetersäure langsam zu Diphenylarsinsäure oxydirt. Verbindet sich mit Chlor zu

Diphenylarsentrichlorid $C_{12}H_{10}AsCl_3$. Grofse Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 174°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HCl und Diphenylarsinsäure. Zerfällt beim Erhitzen für sich, auf 200°, in $AsC_6H_5Cl_2$ und Chlorbenzol C_6H_5Cl. Bei vorsichtigem Erhitzen im Kohlensäurestrome tritt Spaltung in Chlor und $As(C_6H_5)_2Cl$ ein.

Diphenylarsenchlorobromid $C_{12}H_{10}AsClBr_2 = (C_6H_5)_2AsClBr_2$. Zähe, fleischroth.

Diphenylarsenbromid $C_{12}H_{10}AsBr = (C_6H_5)_2AsBr$. *Bildung.* Aus Diphenylarsenoxyd und conc. HBr (M., LA C., *A.* 201, 230). — Dicke, gelbe Flüssigkeit. Siedet im CO_2-Strome nicht ganz unzersetzt bei 356°.

Diphenylarsenoxyd $C_{24}H_{20}As_2O = [(C_6H_5)_2As]_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylarsenchlorür mit alkoholischer Kalilauge (M., La C.). — Krystallwarzen (aus Aether). Schmelzp.: 91—92°. Verbindet sich mit Chlor und mit conc. HBr.

7. **Diphenylarsinsäure** $C_{12}H_{11}AsO_2 = (C_6H_5)_2AsO(OH)$. *Bildung.* Aus Diphenylarsentrichlorid und Wasser (M., LA C., *A.* 201, 231). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 174°. Spec. Gew. = 1,545 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol; kaum löslich in Aether und Benzol. Wird von kochender conc. Salpetersäure nicht angegriffen. Schwache Säure. Das Ammoniaksalz verliert, über Schwefelsäure, alles Ammoniak. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — $Na.C_{12}H_{10}AsO_2$ (bei 100°). Pulver. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kaum krystallinische, etwas schmierige Masse. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und daraus in glänzenden, kleinen Krystallen krystallisirend. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblauer, unlöslicher Niederschlag. — $C_{12}H_{10}O_2As.Cu(OH)$. — $Ag.\bar{A}$. Weifser Niederschlag (*B.* 9, 1569).

Phenyl- und Diphenylarsinsäure sind giftig.

Diphenylarsenoxychlorid $C_{24}H_{20}As_2Cl_4O = [(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O$. *Bildung.* Diphenylarsenoxyd absorbirt direkt Chlor (M., LA C.). — Weifses Pulver. Schmelzp.: 117°. Setzt sich mit Wasser, unter schwacher Erwärmung, um in HCl und Diphenylarsinsäure. Leicht löslich in heifsem Benzol.

8. **Methyldiphenylarsin** $C_{13}H_{13}As = As(CH_3)(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der Benzollösungen von Zinkmethyl und Diphenylarsenchlorür (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 199). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 306°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Verbindet sich lebhaft mit Methyljodid, aber gar nicht mit Isobutyljodid.

Dimethydiphenylarsoniumjodid $C_{14}H_{16}AsJ$ = $As(CH_3)_2(C_6H_5)_2J$. Bildung. Aus Methyldiphenylarsin und CH_3J (MICHAELIS, LINK). — Spiefsige Krystalle (aus alkalischer Lösung). Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Methyldiphenylarsin und CH_3J. — $(C_{14}H_{16}AsCl)_2.PtCl_4$. Flache, rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 219°; leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

9. **Aethyldiphenylarsin** $C_{14}H_{15}As$ = $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Diphenylarsenchlorür und Zinkäthyl in Gegenwart von viel Benzol (LA COSTE, MICHAELIS, A. 201, 235). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedet im CO_2-Strome bei 320° (MICHAELIS, LINK, A. 207, 196). Verbindet sich nicht mit Säuren, aber mit Chlor zu

Aethyldiphenylarsindichlorid $C_{14}H_{15}AsCl_2$ = $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)Cl_2$. Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 137°. Wird von Wasser leicht zersetzt unter Abscheidung von HCl und Bildung von $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)O$ (?).

Diäthyldiphenylarsoniumjodid $C_{16}H_{20}AsJ$ = $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)_2J$. *Bildung.* Aus $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)$ und Aethyljodid bei 100° (M., LA C.). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Leicht löslich in Alkohol. Schmelzp. — Das entsprechende Chlorid krystallisirt nicht. — $[(C_6H_5)_2As(C_2H_5)_2Cl]_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Methyläthyldiphenylarsoniumjodid $C_{15}H_{18}AsJ$ = $As(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2J$. *Bildung.* Aus Aethyldiphenylarsin und CH_3J bei 100° oder aus Methyldiphenylarsin und C_2H_5J (MICHAELIS, LINK, A. 207, 196). — Blätter des rhombischen Systems (aus alkalischer, alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 170°. 1 Thl. löst sich in 91 Thln. Wasser bei 15°; in 78,9 Thln. bei 19°; in 1,3 Thln. bei 100°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen im Kohlensäurestrome in C_2H_5J und Methyldiphenylarsin. Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, ist stark alkalisch. — $(C_{15}H_{18}AsCl)_2.PtCl_4$. Flockiger, kanariengelber Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in gelbrothen bis rothen Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 15° in 3052 Thln. Wasser; unlöslich in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 214°. — Pikrat $C_{15}H_{18}AsO.C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 95°. 1 Thl. löst sich in 1327 Thln. Wasser bei 18°; leicht löslich in Alkohol.

10. **Triphenylarsin** $C_{18}H_{15}As$ = $(C_6H_5)_3As$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung von Diphenylarsenchlorür aus $Hg(C_6H_5)_2$ und $C_6H_5AsCl_2$. Leicht erhält man es durch längeres Erhitzen von Phenylarsenoxyd auf 180—200°. $3C_6H_5AsO$ = $(C_6H_5)_3As + As_2O_3$ (LA COSTE, MICHAELIS, A. 201, 237). — Sehr dünne, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Siedet im CO_2-Strome unzersetzt oberhalb 360°. Aeufserst löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in HCl und in Wasser. Verbindet sich selbst bei 100° nicht mit Jodäthyl. Verbindet sich unter schwacher Erwärmung mit Chlor zu

Triphenylarsinchlorid $C_{18}H_{15}AsCl_2$=$(C_6H_5)_3As.Cl_2$. Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 171°. Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr, auf 280° in Chlorbenzol und Diphenylarsenchlorür (M., LA C.). — $(C_6H_5)_3As.HgCl_2$. Fällt als krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Triphenylarsin in verd. Alkohol mit wässeriger Sublimatlösung versetzt. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heifsem absolutem Alkohol. Wässrige Kalilauge wirkt nur beim Kochen ein und liefert Quecksilber und das Oxyd $(C_6H_5)_3As(OH)_2$. Alkoholisches Kali spaltet, in der Kälte, in HgO und $(C_6H_5)_3As$. H_2S erzeugt HgS, HCl und $(C_6H_5)_3As$.

Triphenylarsinhydroxyd $C_{18}H_{17}AsO_2$ = $(C_6H_5)_3As(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Triphenylarsinchlorid mit verd. Ammoniak (M., LA C.). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 108°. Löslich in Alkohol. Verliert bei 105—110° Wasser und geht dann in das bei 189° schmelzende Oxyd $(C_6H_5)_3AsO$ über.

Sulfid $C_{18}H_{15}AsS$ = $(C_6H_5)_3AsS$. *Darstellung.* Durch Zusammenschmelzen von $(C_6H_5)_3As$ mit Schwefel oder besser durch Kochen von $(C_6H_5)_3AsCl_2$ mit gelbem Schwefelammonium (M., LA C.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkalien und Säuren; schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem.

2. Tolylverbindungen.

Tolylarsine C_7H_9As = $CH_3.C_6H_4.AsH_2$. 1. o-Derivate. **Tolylarsendichlorid** $C_7H_7.AsCl_2$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Quecksilberditolyl mit überschüssigem Arsenchlorür (LA COSTE, MICHAELIS, A. 201, 246). — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedet im CO_2-Strome unzersetzt bei 264—265°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; unlöslich in Wasser. Verbindet sich (nicht mit Brom aber) mit Chlor zu

Tolylarsentetrachlorid $C_7H_7AsCl_4$. Honigdicke, gelbe Flüssigkeit. Zersetzt sich mit Wasser unter Zischen in HCl und Tolylarsinsäure.

Tolylarsenoxyd C_7H_7AsO. *Bildung.* Beim Kochen des Dichlorids mit Sodalösung (M., La C.). — Pulver. Schmelzp.: 145—146°. Zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abscheidung von As_2O_3. Leicht löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Aether. Schwer löslich in Alkalien. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure $(C_7H_7)AsCl_2$.

Oxychlorid $C_7H_7AsOCl_2$. Trocknes Tolylarsenoxyd absorbirt Chlor (M., La C.). — Ebenso kann das weniger beständige **Oxybromid** $C_7H_7AsOBr_2$ dargestellt werden.

Tolylarsinsäure $C_7H_9AsO_3 = C_7H_7AsO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Tolylarsentetrachlorid und Wasser (M., La C., *A.* 201, 255). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 159 bis 160°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Geht bei längerem Schmelzen in das krystallinische **Anhydrid** $C_7H_7AsO_2$ über. Liefert mit $KMnO_4$ Benzarsinsäure $C_7H_7AsO_5$. Wird von heifser conc. Salpetersäure oxydirt. — $Ca.C_7H_7AsO_3$. Krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. — $Ba(C_7H_8AsO_3)_2$. Krystallinisch. In kaltem Wasser etwas leichter löslich als in heifsem. — $Ag_2.C_7H_7AsO_3$. Amorpher Niederschlag.

2. p-Derivate. **Tolylarsenchlorid** $C_7H_7AsCl_2$. *Bildung.* Aus p-Quecksilberditolyl und $AsCl_3$ (La Coste, Michaelis). — Tafeln. Schmelzp.: 31°. Siedet im CO_2-Strome unzersetzt bei 267°. Zerfällt beim Erwärmen mit Brom unter Bildung von Dibromtoluol. $C_7H_7AsCl_2 + Br_4 = C_7H_6Br_2 + HBr + AsCl_2Br$.

Tolylarsentetrachlorid $C_7H_7AsCl_4$. Halbflüssig. Krystallinisch.

Tolylarsenoxyd C_7H_7AsO. Pulver. Schmelzp.: 156° (La C., M.). Löslichkeit wie bei der o-Verbindung. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Tritolylarsin.

Oxychlorid $C_7H_7AsOCl_2$. Schmelzp.: 69° (?).

Tolylarsensäure $C_7H_7AsO(OH)_2$. *Bildung.* Aus dem Tetrachlorid und Wasser (La C., M.). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Löslichkeit wie bei der o-Verbindung. Bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen; eine stärkere Säure wirkt nitrirend. $KMnO_4$ oxydirt zu Benzarsinsäure; mit CrO_3 und Essigsäure entsteht Arsensäure. — $K.C_7H_8AsO_3$ (bei 100°). Gummiartig. — $Ca(C_7H_8AsO_3)_2$ (bei 100°). Feine Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_9AsO_3)_2$ (bei 100°). Nadeln. — $Pb.C_7H_7AsO_3$ (bei 100°). Niederschlag; unlöslich in Wasser. — $Cu.C_7H_7AsO_3$. Blaugrüner Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_7AsO_3$. Niederschlag; wird beim Kochen mit verd. Alkohol krystallinisch.

p-Ditolylarsenchlorid $C_{14}H_{14}AsCl = (CH_3.C_6H_4)_2.AsCl$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Quecksilberditolyl mit 3—4 Thln. Tolylarsenchlorid (La Coste, *A.* 208, 18). — *Darstellung.* Das Produkt wird fraktionnirt; bei 340—345° geht Ditolylarsenchlorid über. Die niedriger siedenden Antheile kocht man, zur Zerstörung von $C_7H_7.AsCl_2$, anhaltend mit Sodalösung, löst das ausgeschiedene Harz in Alkohol, verdunstet die filtrirte, alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit Aether. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich bald etwas C_7H_7AsO ab und die Lösung hält dann nur $(C_7H_7)_2AsCl$. — Gelbliches Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zerfällt bei wiederholtem Destilliren nach der Gleichung: $2(C_7H_7)_2AsCl = C_7H_7AsCl_2 + (C_7H_7)_3As$. Wird von wässriger Sodalösung nicht verändert, liefert aber beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht Ditolylarsenoxyd.

Ditolylarsentrichlorid $C_{14}H_{14}AsCl_3$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in $(C_7H_7)_2AsCl$ (La C.). — Gelbliches Pulver; zerfällt mit Wasser sofort in HCl und Ditolylarsinsäure.

Ditolylarsenoxyd $C_{28}H_{28}As_2O = [(C_7H_7)_2As]_2O$. Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 98° (La C.). Liefert beim Erhitzen Tritolylarsin.

Ditolylarsinsäure $C_{14}H_{15}AsO_2 = (C_7H_7)_2AsO(OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ditolylarsentrichlorid mit Wasser (La Coste). — Kleine Krystallkörner (aus Arsen). Schmelzp.: 167°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Dibenzarsinsäure oxydirt. — Die Salze sind meist in Wasser löslich. — $Ag.C_{14}H_{14}AsO_2$. Weifser Niederschlag.

Tritolylarsin $C_{21}H_{21}As = (CH_3.C_6H_4)_3As$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylarsenoxyd (Michaelis, La Coste, *A.* 201, 252). $3(C_7H_7)AsO = (C_7H_7)_3As + As_2O_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt C_7H_7AsO im zugeschmolzenen Rohr allmählich auf 360°, giefst das Tritolylarsin von der arsenigen Säure ab und entzieht dieser durch Aether den Rest von Tritolylarsin. Dasselbe wird aus Aether, $CHCl_3$ oder C_6H_6 umkrystallisirt (La Coste, *A.* 208, 26). — Ziemlich grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 145° (La Coste); verflüchtigt sich oberhalb 360°. In Alkohol schwerer löslich als in Aether u. s. w. Absorbirt sehr langsam Chlor. Wird von alkalischer Permanganatlösung zu Tribenzarsinsäure oxydirt.

Tritolylarsindichlorid $C_{21}H_{21}AsCl_2 = (C_7H_7)_3AsCl_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Tritolylarsin (La Coste). — Krystallinisch.

Kochen mit Wasser.

Benzarsenjodür $C_7H_5J_2AsO_2 = CO_2H.C_6H_4.AsJ_2$. *Bildun*
Benzarsinsäure mit conc. Jodwasserstoffsäure und etwas amorphen
— Gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich
Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HJ und benzarsenige Säure

Dibenzarsenige Säure $C_{14}H_{11}AsO_5 = (CO_2H.C_6H_4)_2.As.OH$.
gießen von Dibenzarsenjodür mit Sodalösung (LA COSTE, *A.* 208
Lösungen der Salze als krystallinischer Niederschlag gefällt, der
löst. Löst sich ziemlich leicht in Alkohol, ohne daraus zu krysta
$+ 2H_2O$. Wird durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol als

Dibenzarsenjodür $C_{14}H_{10}AsJO_4 = (CO_2H.C_6H_4)_2.AsJ$. *Bil*
von Dibenzarsinsäure mit conc. Jodwasserstoffsäure und Phosph
deutliche Krystalle. Schmilzt oberhalb 280°. Leicht löslich in A
Wird von Wasser erst bei Siedehitze zerlegt, von Sodalösung leic
in HJ und dibenzarsenige Säure.

Dibenzarsinsäure $C_{14}H_{11}AsO_6 = (CO_2H.C_6H_4)_2AsO(OH)$.
wärmen einer alkalischen Lösung von Ditolylarsinsäure mit $KMnO_4$
vrgl. Benzarsinsäure). — Feine, glänzende Blättchen. Zersetzt sic
zu schmelzen. Fast unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich
HJ zu Dibenzarsenjodür reducirt. Die Salze krystallisiren schlec

Methylester $C_{16}H_{15}AsO_6 = (CH_3.CO_2.C_6H_4)_2AsO(OH)$.
Silbersalz und CH_3J. — Krystallkrusten. Schmilzt oberhalb 280°.

Tribenzarsenige Säure (Arsentribenzoësäure) $C_{21}H_{15}A$
Bildung. Beim Erhitzen von Tribenzarsinsäure mit conc. Jodwass
— *Darstellung.* Man neutralisirt die Lösung mit Soda, dampft e
reinigt die ausgeschiedene Säure durch wiederholtes Lösen in Soda, Fäll
liches Umkrystallisiren aus Aether. — Kleine, feine Nadeln (aus A
Bräunung bei hoher Temperatur. Reichlich löslich in heißem Ae
$+ 2H_2O$. Wurde einmal zufällig in feinen Nadeln erhalten. — $Ag_3.\bar{A}$.
etwas gallertartiger Niederschlag.

Tribenzarsinsäure $C_{21}H_{17}AsO_8 = (CO_2H.C_6H_4)_3As(OH)_2$.
Oxydation von Tritolylarsin mit alkalischer Chamäleonlösung (L
krusten (aus Alkohol), Körner (aus Aether). Verliert beim Erhi
schmelzen. Etwas löslich in Wasser und in warmem Aether. W
säure und amorphem Phosphor viel schwieriger (zu Arsentriben
Mono- oder Dibenzarsinsäure. — $K_3.C_{21}H_{12}AsO_7$. Krystallkrusten;
— $Ca_3(C_{21}H_{12}AsO_7)_2 + xH_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung, dur
Niederschlag erhalten. Ist bei 130° wasserfrei.

Aluminium in alkalischer Lösung nicht angegriffen. Trocknes Brom wirkt bei 100° substituirend. Mit Jodwasserstoffsäure entsteht Benzarsenjodür. Liefert beim Schmelzen mit Kali Phenol. Geht beim Erhitzen in Arsinbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.AsO_2$ über. Das Kaliumsalz liefert mit PCl_5 ein Chlorid, das mit Wasser Benzarsinsäure regenerirt; mit PCl_3 entsteht das Chlorid der benzarsenigen Säure (s. S. 2124). — $K.C_7H_6AsO_5.C_7H_7AsO_5$. Trikline Tafeln. Verliert bei 160—170° $2H_2O$. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ca.C_7H_5AsO_5 + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_3.C_7H_4AsO_5$. Weißer, amorpher Niederschlag, unlöslich in H_2O, löslich in HNO_3 und in NH_3.

Methylester $C_8H_9AsO_5 = C_7H_6AsO_5.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalze mit CH_3J (LA COSTE). — Krystallkrusten; kaum löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird von Alkalien leicht verseift.

4. Naphtylverbindung. Naphtylarsinsäure $C_{10}H_9AsO_3 = C_{10}H_7AsO(OH)_2$. *Bildung.* Man erwärmt Quecksilbernaphtyl mit $AsCl_3$, sättigt die entstandene Verbindung $C_{10}H_7AsCl_2$ mit Chlor und zerlegt das Tetrachlorid $C_{10}H_7.AsCl_4$ mit Wasser (KELBE, *B.* 11, 1503). — Nadeln. Schmelzp.: 197°.

CCLXXII. Aromatische Borverbindungen.

1. Phenylverbindungen. Phenylborchlorid $C_6H_5B.Cl_2$. *Bildung.* Aus Quecksilberphenyl und Borchlorid bei 180—200° (MICHAELIS, BECKER, *B.* 13, 59). — *Darstellung.* Man erhitzt je 20 g Quecksilberphenyl mit 20 g BCl_3 auf 180—200°, gießt vom gebildeten $C_6H_5.HgCl$ ab und zieht den Rückstand mit Benzol aus. Die abgegossene Flüssigkeit liefert bei der Destillation erst etwas BCl_3, dann reines Phenylborchlorid und zuletzt etwas Phenylboroxyd (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 180). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann gegen 0°. Siedep.: 175°. Raucht an der Luft. Zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Bildung von Phenylborsäure. Absorbirt bei —18° etwa 2 At. Chlor; die entstandene Verbindung $C_6H_5BCl_4$ (?) zersetzt sich aber sofort bei gewöhnlicher Temperatur: Chlor entweicht und es entstehen Chlorbor, Chlorbenzol und Phenylborchlorid. 1. $C_6H_5BCl_4 = Cl_2 + C_6H_5BCl_2$. — 2. $C_6H_5BCl_4 = C_6H_5Cl + BCl_3$.

Phenylborsäure $C_6H_7BO_2 = C_6H_5B(OH)_2$. *Darstellung.* Man tröpfelt Phenylborchlorid in Wasser und löst die ausgefällte Säure durch Erwärmen der Flüssigkeit (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 181). — Büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 204°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Phenylboroxyd. Wandelt sich auch beim längeren Stehen im Exsiccator in das Anhydrid um. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem; löslich in Alkohol und Aether. Röthet schwach Lackmuspapier. Das Ammoniaksalz reducirt, in der Wärme, Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert, selbst in sehr verdünnter Lösung, mit $HgCl_2$ einen Niederschlag von $C_6H_5.HgCl$ (Nachweis von Phenylborsäure). $C_6H_5B(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O = C_6H_5.HgCl + B(OH)_3 + HCl$. — Wirkt stark antiseptisch. — $Na_2.C_6H_5BO_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen der Säure mit (2 Mol.) Natron. — Große, quadratische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_5BO_2.H)_2$. Wird durch Versetzen der Säure mit $Ca(OH)_2$ und Entfernen des überschüssigen Kalkes durch CO_2 in drusenförmigen Krystallen erhalten. — $Ag.C_6H_5BO_2H$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit NH_3 und $AgNO_3$. Sehr lichtempfindlich. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Benzol und Borsäure. $2Ag.C_6H_5BO_2H + 3H_2O = 2C_6H_6 + 2B(OH)_3 + Ag_2O$.

Aethylester $C_{10}H_{15}BO_2 = C_6H_5B(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Phenylborchlorid in überschüssigen, absoluten Alkohol (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 184). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 174°. Wird durch Feuchtigkeit sehr leicht in Phenylborsäure umgewandelt. Giebt mit Zinkäthyl Bortriäthyl (?).

Anhydrid (**Phenylboroxyd**) C_6H_5BO. *Bildung.* Bei der Destillation von Phenylborsäure. Bildet sich bei der Darstellung von Phenylborchlorid durch die Einwirkung von atmosphärischer Feuchtigkeit (MICHAELIS, BECKER). — Krystallmasse. Schmelzp.: 190°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser; wandelt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Phenylborsäure um und geht dann in Lösung.

2. Tolylverbindungen. p-Tolylborchlorid $C_7H_7BCl_2 = CH_3.C_6H_4.BCl_2$. *Bildung.* Aus BCl_3 und p-Quecksilberditolyl (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 185). — Krystallmasse. Schmelzp.: 27°. Wird von Wasser heftig zerlegt unter Bildung von [illegible]

Alkohol. Zerfällt beim Behandeln, in wässriger Lösung, mit Natriumamalgam, in Quecksilber, Benzol und Essigsäure. Beim Erwärmen mit Jod werden HgJ_2, C_6H_5J und Essigsäure gebildet. Salzsäure, verd. H_2SO_4 oder H_2S bewirken Spaltung in Essigsäure, Benzol und $HgCl_2$ (resp. $HgSO_4$, HgS). Zerfällt beim Erhitzen in Quecksilber, Kohle, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Benzol, Diphenyl.

Propionat $C_9H_{10}HgO_2 = C_3H_5O_2.Hg.C_6H_5$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 165—166° (D., O.).

Myristinat $C_{20}H_{32}HgO_2 = C_{14}H_{27}O_2.Hg.C_6H_5$. *Darstellung.* Aus Myristinsäure, Quecksilberdiphenyl und Alkohol bei 120° (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 185). — Kleine Schuppen.

Carbonat $C_{13}H_{10}HgO_3 = CO_3.(C_6H_5Hg)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Ag_2CO_3 (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 181). — Kleine Nadeln, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Zersetzt sich beim Schmelzen.

2. Quecksilbertolyle $C_{14}H_{14}Hg = (CH_3.C_6H_4)_2Hg$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Bromtoluol, Natriumamalgam und Essigäther (LADENBURG, *A.* 173, 162). — Große, trikline Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 107°.

2. p-Derivat. *Darstellung.* Aus p-Bromtoluol und Natriumamalgam, bei Gegenwart von Essigäther (OTTO, DREHER, *A.* 154, 171). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 238° (LADENBURG, *A.* 173, 163). Wenig löslich in kaltem Weingeist, leichter in heißem Benzol u. s. w. Destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Chlorid $C_7H_7.Hg.Cl$. Kleine Tafeln. Schmelzp.: 187—186° (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 185).

Jodid $C_7H_7.HgJ$. Rombische Täfelchen. Schmelzp.; 220° (D., O.).

Acetat $C_9H_{10}HgO_2 = C_2H_3O_2.Hg.C_7H_7$. Kleine, rhombische Prismen. Schmelzp.: 153°. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich.

Bei der Behandlung von Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$ mit Natriumamalgam und Essigäther entsteht kein Quecksilberbenzyl (DREHER, OTTO, *A.* 154, 175; *J. pr.* [2] 1, 184).

3. Quecksilber-p-Xylyl $C_{16}H_{18}Hg = Hg[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Brom-p-Xylol und Natriumamalgam (JACOBSEN, *B.* 14, 2112). — Harte, derbe, durchsichtige Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 123°. Liefert bei der Destillation Dixylyl. Schwer löslich in Aether und heißem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

4. Quecksilbercymyl $C_{20}H_{26}Hg = Hg(C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Bromcymol, Natriumamalgam und Essigäther (PATERNÒ, COLOMBO, *B.* 10, 1749). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Sublimirbar.

5. Quecksilbernaphtyl $C_{20}H_{14}Hg = Hg(C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Man löst α-Bromnaphtalin in Xylol, setzt $^1/_{10}$ vom Volumen des Bromnaphtalins Essigäther und dann teigiges Natriumamalgam hinzu und kocht am Kühler. Die heiß filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten reines Quecksilbernaphtyl ab (OTTO, *A.* 147, 167; 144, 188). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 243°. Spec. Gew. = 1,929 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, kaltem Benzol und Aether, leicht in heißem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. HCl, HBr oder HJ in Naphtalin und $HgCl_2$ (resp. $HgBr_2$ oder HgJ_2). Jodäthyl wirkt bei 100° nicht ein. Verbindet sich mit $HgBr_2$, HgJ_2 aber nicht mit $HgCl_2$. Mit Jod entsteht zunächst Queksilbernaphtyljodid und dann Jodquecksilber. $Hg(C_{10}H_7)_2 + J_2 = HgC_{10}H_7J + C_{10}H_7J$ und $Hg(C_{10}H_7)J + J_2 = HgJ_2 + C_{10}H_7J$.

Quecksilbernaphtylbromid $Hg(C_{10}H_7)Br$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Quecksilbernaphtyl; beim Erhitzen von $Hg(C_{10}H_7)_2$ mit $HgBr_2$ auf 120—130° (OTTO). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 195—196°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, $CHCl_3$, C_6H_6 und CS_2.

Jodid $Hg(C_{10}H_7)J$. *Bildung.* Wie das Bromid (O.). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 185°. Löslichkeit wie bei $Hg(C_{10}H_7)Br$. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Queksilbernaphtyl über. $2C_{10}H_7HgJ + 2Na = Hg(C_{10}H_7)_2 + 2NaJ + Hg$.

Acetat $C_{12}H_{10}HgO_2 = C_{10}H_7.Hg.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Quecksilbernaphtyl mit Eisessig. $Hg(C_{10}H_7)_2 + C_2H_4O_2 = C_{10}H_8 + C_{10}H_7.Hg.C_2H_3O_2$. (OTTO). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, CS_2, Benzol, $CHCl_3$, weniger in Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in Naphtalin und Essigsäure. $C_{10}H_7.Hg.C_2H_3O_2 + 2HCl = C_{10}H_8 + C_2H_4O_2 + HgCl_2$. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entstehen Quecksilber, Naphtalin und Essigsäure. Alkoholisches Schwefelammonium erzeugt erst einen weißen, unlöslichen Niederschlag und beim Erwärmen Schwefelquecksilber: $C_{10}H_7Hg.C_2H_3O_2 + H_2S = HgS + C_{10}H_8 + C_2H_4O_2$.

Butyrat $C_{14}H_{14}HgO_2 = C_4H_7O_2.Hg.C_{10}H_7$. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 200°. lich in heifsem Wasser.

CCLXXV. Zinnverbindungen.

enylverbindungen. Zinntriäthylphenyl $C_{12}H_{20}Sn = Sn(C_2H_5)_3(C_6H_5)$. *Bildung.* t Gemenge von Zinntriäthyljodür und Brombenzol wird mit Aether verdünnt und dann . Natrium erhitzt (LADENBURG, *A.* 159, 251). — Flüssig. Siedep.: 254°; spec. Gew. = 339 bei 0°. Leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser. fällt beim Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung in Diphenyl $C_{12}H_{10}$, Zinnthylnitrat und metallisches Silber. Jod bildet Jodbenzol und Zinntriäthyljodür. $C_2H_5)_3(C_6H_5) + J_2 = Sn(C_2H_5)_3J + C_6H_5J$. Rauchende Salzsäure bewirkt Spaltung in zol und Zinntriäthylchlorür. Verbindet sich direkt mit Zinnchlorid zu **innäthylphenylchlorid** $C_8H_{10}SnCl_2 = Sn(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2$. — $SnCl_4 + Sn(C_2H_5)_3(C_6H_5)$ $Sn(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2 + Sn(C_2H_5)_2Cl_2$. *Darstellung.* Man trennt beide Chloride durch Ernen mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure, wodurch zunächst hauptsächlich Zinndiäthylrid in Lösung geht. — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 45°. Schwer löslich in Wasser verdünnter Salzsäure, leicht in absolutem Alkohol und in Aether.

Zinndiphenylverbindungen (ARONHEIM, *A.* 194, 145). Der Ausgangspunkt aller diphenylverbindungen ist das Zinndiphenylchlorid $Sn(C_6H_5)_2Cl_2$, das man durch ndeln von Quecksilberphenyl mit Zinnchlorid darstellt. Anhaltendes Erhitzen von chlorid mit Benzol auf Dunkelrothgluth liefert nur Diphenyl, aber keine Zinnphenylindung. $SnCl_4 + 2C_6H_6 = C_{12}H_{10} + SnCl_2 + 2HCl$.

Oxyd $C_{12}H_{10}SnO = (C_6H_5)_2SnO$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid oder Oxychlorid mit li. — Nicht flüchtiges Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien, verdünnten en. Wird von conc. HBr (oder HCl) gelöst, unter Bildung von Bromid. Zerfällt mit wasserstoffgas in Benzol und SnJ_4. Verbindet sich nicht mit HCl oder H_2S.

Chlorid $C_{12}H_{10}SnCl_2 = (C_6H_5)_2SnCl_2$. *Darstellung.* Man erwärmt das Oxychlorid im säurestrome auf 45° und krystallisirt das Produkt aus Ligroïn um. — Trikline Prismen. melzp.: 42°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 333—337°. In jedem Verhältniss ch in Aether, leicht in Alkohol und Ligroïn. Löst sich in Wasser unter theilweiser etzung. Geht beim Erwärmen mit Wasser in Oxychlorid über. Beim Behandeln HBr oder HJ entstehen Chlorobromid oder Chlorojodid. Concentrirte Salzsäure bet bei 100° eine glatte Spaltung in Benzol und $SnCl_4$. Natriumamalgam bildet, bei Einwirkung auf eine ätherische Lösung von Zinnphenylchlorid, Zinntriphenylchlorid. salpetriger Säure entsteht das Chlorid $Sn(C_6H_5)_3Cl$, neben wenig Nitrosobenzol.

Oxychlorid $C_{12}H_{11}SnClO = (C_6H_5)_2SnCl(OH)$. *Darstellung.* 150 g Quecksilberdinyl und 150 g Zinnchlorid werden mit Ligroïn überdeckt und das Gemenge 12 Stunden lang Kühler gekocht. Man lässt erkalten, filtrirt, zieht den Rückstand mit Ligroïn aus, destillirt Ligroïn bei höchstens 150—160° ab und giefst den Rückstand, allmählich und unter hlung, in etwa $^1/_2$ l Wasser. Man schüttelt bis die Ligroïnschicht farblos ist, hebt die srige Schicht ab und erwärmt sie auf 85—90°. Sobald auf der Oberfläche der Flüssigkeit weifses Pulver erscheint, giefst man die wässrige Schicht ab. Zurück bleibt öliges, bald errendes Zinndiphenylchlorid. Die wässrige Schicht wird 2 Stunden lang auf 85—90° erwärmt, n fällt ein Gemisch des Chlorides und Oxychlorides aus, das man abfiltrirt. Nach 2 weiteren nden fällt ziemlich reines Oxychlorid nieder. Der letzte Niederschlag, der wieder nach istündigem Erwärmen erscheint, besteht aus Oxyd, Oxychlorid und Zinnoxyd. Den ersten und tten Niederschlag führt man durch Erwärmen mit Salzsäuregas in Zinndiphenylchlorid über. r zweite Niederschlag wird durch Waschen mit Alkohol und längere Berührung mit Wasser in nes Oxychlorid übergeführt. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 187°. Nicht flüchtig. löslich in Wasser, Alkohol u. s. w., in verdünnten Säuren und Alkalien. Geht bei gedem Erwärmen mit conc. Salzsäure in Chlorid über. Schwefelwasserstoff ist ohne irkung. Concentrirte Salpeter- oder Schwefelsäure bewirken totale Zersetzung.

Chlorobromid $C_{12}H_{10}SnClBr = (C_6H_5)_2SnClBr$. *Bildung.* Beim Behandeln des lorids oder besser Oxychlorides mit Bromwasserstoffgas. — Krystalle. Schmelzp.: 39°. icht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn. Scheidet sich aus diesen Lösungen ölig . Wird durch Wasser zersetzt.

Bromid $C_{12}H_{10}SnBr_2 = (C_6H_5)_2SnBr_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Oxyds im mwasserstoffgase. — Krystalle. Schmelzp.: 38°.

Jodid $C_{12}H_{10}SnJ_2 = (C_6H_5)_2SnJ_2$. *Bildung.* Aus dem Oxyd und HJ, doch wird entstandene Jodid gleich weiter in Benzol und SnJ_4 gespalten.

Chlorojodid $C_{12}H_{10}SnClJ = (C_6H_5)_2SnClJ$. *Bildung.* Aus dem Oxychlorid und

Jodwasserstoffgas. Lässt sich leichter darstellen durch **Ueberleiten** von [illegible] Jodwasserstoffgas über Zinndiphenylchlorid. — Monokline Prismen (aus Aether). [illegible]: 69°. Die Lösungen in Aether, CS_2, Ligroïn werden bei längerem Erhitzen [illegible], unter Abscheidung von SnJ_4.

Aethyläther $C_{16}H_{20}SnO_2 = (C_6H_5)_2Sn(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Digeriren [illegible] ätherischen Lösung des Chlorides mit Natriumalkoholat oder besser beim Eintragen [illegible] Natrium in eine Lösung des Chlorids in absolutem Alkohol. — Kleine, [illegible] Krystalle (beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure). [illegible] unter Zersetzung bei 124°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol. Zerfällt mit Wasser ungemein leicht in Alkohol und Zinndiphenyloxyd.

Zinntriphenylverbindungen (ARONHEIM, *A.* 194, 171). **Zinntriphenylchlorid** $C_{18}H_{15}SnCl = Sn(C_6H_5)_3Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Zinndiphenylchlorid. — Beim Erhitzen des Chlorids [illegible] Ammoniakgase auf 100—200°. Alkohol zieht dann Zinntriphenylchlorid und $SnCl_4$ [illegible], während Oxychlorid zurückbleibt. Letzteres wahrscheinlich gebildet aus vorher [illegible] denem $Sn(C_6H_5)_2Cl(NH_2)$. — $3Sn(C_6H_5)_2Cl_2 = 2Sn(C_6H_5)_3Cl + SnCl_4$. — $Sn(C_6H_5)_2Cl_2$ + [illegible] $= (C_6H_5)_2SnCl(NH_2) + NH_4Cl$ und $(C_6H_5)_2SnCl(NH_2) + H_2O = (C_6H_5)_2SnCl(OH)$ + [illegible]
— *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von $Sn(C_6H_5)_2Cl_2$ in (4—5 Thln.) Eisessig [illegible] einer Lösung von Natriumnitrit und fällt, nach mehrstündigem Stehen, mit Wasser. Es [illegible] ein gallertartiger Niederschlag von $Sn(C_6H_5)_3Cl$, während in der Essigsäure etwas Nitro[illegible] gelöst bleibt (ARONHEIM, *B.* 12, 509). — Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: [illegible]

Oxydhydrat $C_{18}H_{16}SnO = (C_6H_5)_3Sn(OH)$. *Bildung.* Die alkoholische Lösung [illegible] Chlorids giebt mit Ammoniak einen gallertartigen Niederschlag, der, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, ein bei 117—118° schmelzendes Pulver $(C_6H_5)_3Sn(OH) + {}^1/_2$[illegible] bildet. Hält bei 120° noch ${}^1/_2H_2O$ zurück. — Das Hydrat ist in heißem [illegible] leicht löslich und giebt mit Säuren krystallisirende Salze.

REGISTER.

Berichtigungen.

Seite	35	Zeile	14 u. 16	von unten statt	Pl lies Pt.
„	37	„	6	v. o. statt	1,15 lies 15,8.
„	51	„	3	v. o. „	210 300 Calorien lies 3505 Calorien.
„	59	„	23	v. o. „	$C_{10}H_{16}(OH)$ lies $C_{10}H_{8}(OH)$.
„	61	„	4	v. o. „	Schwefelsäure lies Salpetersäure.
„	63	„	13	v. u. „	00 Thle lies 100 g.
„	74	„	9	v. u. „	Alkalisulfid lies Alkalidisulfit.
„	86	„	8	v. o. „	den lies dem.
„	86	„	10	v. o. „	beim lies bei.
„	88	„	19	v. o. „	Nonan lies Decan.
„	93	„	19	v. u. „	$LiCl_2$ lies LiCl.
„	94	„	4	v. o. „	u. a. Körper lies und Chloroform.
„	96	„	5	v. u. „	$CH_3.CHOC_2H_5ZnC_2H_5$ lies $CH_3.CH(C_2H_5)OZnC_2H_5$.
„	96	„	18	v. u. einschalten	$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_3$.
„	106	„	5	v. o. statt	1865 lies 1868.
„	113	„	29	v. u. „	Jodäthylen lies Aethylidenjodid.
„	114	„	7	v. u. „	mit Jod lies Jod mit.
„	115	„	3	v. o. „	*B* lies *A*.
„	120	„	32	v. o. „	Na lies H.
„	132	„	27	v. u. „	$PlCl_2$ lies $PtCl_2$
„	134	„	4	v. u. „	C_2 lies C_4.
„	143	„	3	v. u. „	Hyposulfid lies Hyposulfit.
„	143	„	16	v. u. „	C_2 lies C.
„	147	„	11	v. o. „	Ag_2S lies Ag_2O.
„	149	„	20	v. o. „	Athylamin lies Aethylamin.
„	156	„	14	v. o. „	PtCl lies $PtCl_4$.
„	158	„	8	v. u. „	H_0 lies H_5.
„	161	„	18	v. o. „	Siliciumdiäthyl ... lies Siliciumtriäthyl ...
„	162	„	10	v. o. „	$4Si(C_2H_5)_3NO$ lies $4Si(OC_2H_5)_3H$.
„	165	„	22	v. u. „	*A*. 128, 282 lies *A*. 109, 282.
„	166	„	6	v. u. „	Trimethyliums lies Tetramethyliums.
„	166	„	11	v. o. „	*B*. 7, 964 lies *B*. 7, 964; 8, 616.
„	168	„	14	v. o. „	PtCl lies $PtCl_4$.
„	168	„	26	v. u. „	Cl lies Cl_4.
„	182	„	25	v. u. „	G_{10} lies C_{10}.
„	183	„	30	v. o. „	GOLDBERG lies GULDBERG.
„	194	„	2	v. o. „	BaO lies CaO.
„	196	„	11	v. o. „	$Mg.\bar{A}_2 + Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ lies $4Mg.\bar{A}_2 + 5Ba.\bar{A}_2 + 12H_2O$.
„	197	„	17	v. o. „	$Mg.\bar{A}_2 + Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ lies $4Mg.\bar{A}_2 + 5Pb.\bar{A}_2 + 12H_2O$.
„	199	„	15	v. o. „	COH lies CO_2H.
„	199	„	16	v. u. „	$C_{23}H_{42}O_2$ lies $C_{23}H_{42}O$.
„	202	„	30	v. u. „	8705 lies 0,8705.
„	209	„	12	v. u. „	$H_{18}H_{35}O_2$ lies $C_{18}H_{35}O_2$.
„	218	„	7	v. o. „	$(C_2H_3O)_2O_2$ lies $(C_2H_3O)_2O$.
„	221	„	11	v. u. „	BAEYER lies BAYER.
„	223	„	28 u. 29	v. o. statt	$C_9H_{13}ClN$ lies $C_9H_{13}ClN_2$.

Seite 1139 Zeile 32 v. o. statt Diazobonzon
„ 1146 „ 11 v. u. „ in Alkohol
löslich in A
„ 1148 „ 27 v. u. „ $^1/_2H_2O$ lies
„ 1149 „ 20 v. u. ist einzuschalten
„ 1150 „ 8 v. o. „ „
„ 1150 „ 12 v. o. „ „
„ 1154 „ 30 v. o. „ „
„ 1161 „ 7 v. o. „ „
„ 1161 „ 20 v. o. „ „
„ 1162 „ 20 v. o. statt (v-)s-Oxy-m-
„ 1163 „ 13 v. u. ist einzuschalten
„ 1163 „ 2 v. u. „ „
„ 1165 „ 21 v. u. statt Benzylcyami
„ 1169 „ 3 v. o. „ o-Amido- lie
„ 1170 „ 1 v. o. „ $C_8H_5N_4ClO$
„ 1176 „ 18 v. u. „ α-Phenylbro
„ 1177 „ 5 v. u. „ Carbostyryl
„ 1178 „ 26 v. o. „ Hydrozimmt
„ 1178 „ 20 v. u. „ CH_2.CH(NH
„ 1181 „ 24 v. u. „ $Ca.A_2 + 7H$
„ 1182 „ 8 v. o. „ $4H_2O$ lies 6
„ 1227 „ 14 v. u. „ α-Dibrom lie
„ 1232 „ 5 v. o. „ kochendem l
„ 1246 „ 22 u. 25 v. u. statt Benz
„ 1249 „ 14 v. o. statt $CH_3.C_6H_4$.C
„ 1286 „ 8 v. u. „ ... amin lie
„ 1304 „ 18 v. o. „ Naphtolazob
„ 1312 „ 23 v. o. „ Azo-m-Sulfo
benzoë-m-Sul
„ 1319 „ 5 v. u. „ 1330 lies 13
„ 1332 „ 23 v. o. „ xH_2O lies 2
„ 1332 „ 3 v. u. „ Thierkohle l
„ 1333 „ 14 v. u. „ Resorcin lies
„ 1357 „ 12 v. o. „ $C_{13}H_8O$ lies
„ 1360 „ 12 v. o. „ *A.* 210, lies
„ 1363 „ 22 v. u. „ Dinitrotripyr
äthyläther.
„ 1399 „ 23 v. u. „ 1:3:4 lies 1
„ 1403 „ 10 v. o. „ 294 lies 194
„ 1415 „ 1 v. u. „ H_2SO_{14} lies
„ 1424 „ 4 v. o. „ $C_{18}H_{18}O_2$ lie
„ 1451 „ 10 v. u. „ $Na_2.C_7H_3JO_3$
„ 1452 „ 8 v. o. „ $Na_2.C_7H_2J_2O$
„ 1453 „ 32 v. u. „ $Ba(C_7H_3JNC$
„ 1465 „ 12 v. u. „ $OH.C_6H_4.C_2$
CO_2H.
„ 1500 „ 11 v. o. ist die Formel C_1
„ 1502 „ 7 v. u. statt Oxynaphtoës
„ 1509 „ 4 v. o. ist einzuschalten
„ 1515 „ 8 v. o. statt Kresolacetat
„ 1545 „ 4 u. lies α-Säure. C_9H_5N
„ 1546 „ 9 v. o. ist einzuschalten (
„ 1546 „ 26 v. u. statt α-Oxyisophta
„ 1546 „ 28 v. u. „ 266 lies 206
„ 1578 „ 7 v. o. „ ANDERSON l
„ 1595 „ 16 v. o. „ $C_6H_4O_2$(COH
„ 1598 „ 1 v. o. „ $C_{24}H_{10}O_5$ lie
„ 1653 „ 30 v. o. „ Hydrasalicyl
„ 1689 „ 3 v. o. „ $C_{15}H_{12}O_2$ lie
„ 1689 „ 14 v. o. „ $C_{25}H_{10}O_5$ lie
„ 1737 „ 10 v. o. „ GRAEBE lies
„ 1748 „ 4 v. u. „ $C_{21}H_{14}N_2O_4$

Seite	1756	**Zeile**	12 v. o.	ist einzuschalten $= \begin{matrix} C_6H_4.C.O \\ \dot{C}_{10}H_6.\ddot{C}.\dot{O} \end{matrix}$
„	1771	„	22 v. o.	statt *B.* 13 lies *B.* 12.
„	1773	„	25 v. o.	„ 1852 lies 1862.
„	1776	„	3 v. o.	„ Link-Issoterpen lies Links-Isoterpen.
„	1813	„	28 v. o.	„ $C_{23}H_{24}O_{13}$ lies $C_{25}H_{24}O_{13}$.
„	1819	„	8 v. u.	ist einzuschalten $+ 7H_2O$.
„	1873	„	25 v. u.	statt Aether lies Alkohol.
„	1877	„	18 v. o.	„ Tectonerythrin lies Tetronerythrin.
„	1919	„	21 v. o.	„ lösliche lies unlösliche.
„	1932	„	6 v. u.	„ $C_8H_{19}NO$ lies $C_8H_{17}NO$.
„	1937	„	19 v. u.	„ 246^0 lies 46^0.
„	1943	„	12 v. u.	„ 22 % lösliche lies 22 % unlösliche.
„	1981	„	22 v. u.	„ $C_{26}H_{43}NO_2$ lies $C_{28}H_{37}NO_3$.
„	1993	„	22 u. 27 v. u.	statt Pinakolin lies Pikolin.
„	2011	„	34 v. o.	ist einzuschalten (N:OH = 1:1′).
„	2012	„	21 v. u.	„ „ (N:OH = 1:3′).
„	2051	„	14 v. u.	statt Methenyltoluylendiamin lies Methenyltoluylenamidin.





